

Untersuchungen zur Synthese neuartiger Cellulosematerialien durch topochemische Polymerreaktionen an mikrokristallinen Cellulosen

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs

genehmigte

DISSERTATION

vorgelegt von

Diplom-Ingenieur Markus Gelbrich
aus Ludwigshafen am Rhein

Berichterstatter:	Prof. Dr. phil. E. Gruber
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. M. Rehahn
Tag der Einreichung:	07. September 1999
Tag der mündlichen Prüfung:	08. November 1999

Darmstadt 1999

D 17

Lebenslauf

Persönliches:

Name: Markus Gelbrich
Geburtsdatum: 21.04.1970
Geburtsort: Ludwigshafen am Rhein
Familienstand: verheiratet, eine Tochter

Ausbildung:

1976 - 1980: Grundschule Pfingstweide/Ludwigshafen
1980 - 1989: Wilhelm-von-Humboldt-Gymnasium Ludwigshafen
Juni 1989 -
August 1990: Bundeswehr
Oktober 1990 -
Juni 1996: Chemistudium an der Technischen Universität Darmstadt
• März 1993: Diplom-Ingenieur - Vorexamen
• Oktober 1995: Diplom-Ingenieur - Hauptprüfung
• November 1995 -
Juni 1996: Diplomarbeit zum Thema: „Vergleichende Untersuchungen zum Einsatz enzymatischer und chemischer Entwässerungshilfsmittel in der Papierindustrie“ bei Prof. Dr. phil. E. Gruber am Institut für Makromolekulare Chemie, Fachgebiet Nachwachsende Rohstoffe
seit Juli 1996: Wissenschaftlicher Mitarbeiter und Promotionsarbeit bei Prof. Dr. phil. E. Gruber an der Technischen Universität Darmstadt

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, daß ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Darmstadt, im Juli 1999

Markus Gelbrich

Für meine Frau Petra und für Lena

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Prof. Dr. phil. E. Gruber am Institut für Makromolekulare Chemie, Fachgebiet Nachwachsende Rohstoffe, innerhalb des Fachbereichs Chemie der Technischen Universität Darmstadt in der Zeit von Juli 1996 bis Juli 1999 durchgeführt.

Danken möchte ich an dieser Stelle:

Herrn Prof. Dr. phil. E. Gruber für die Ermöglichung und die hervorragende Förderung dieser Arbeit. Die angenehme Atmosphäre in seiner Abteilung trug viel dazu bei, daß mir die Bewerkstelligung dieser Aufgabe viel Freude bereitete.

Herrn Dr.-Ing. W. Schempp für die immerwährende Diskussionsbereitschaft, die Organisation einer Reihe von ereignisreichen Exkursionen und die buchstäbliche Durchsicht der vorliegenden Arbeit.

Herrn Dipl.-Bibl. H. Bosse, der mir beim Wälzen der Literatur immer hilfreich zur Seite stand.

Herrn F. Trietsch für die Durchführung einiger Messungen und die vielen sonstigen kleinen Hilfestellungen, die mir die Arbeit sehr erleichterten. Dabei ergaben sich sowohl fachliche, vor allem aber auch interessante private Diskussionen.

Den werten Kollegen und Mitarbeitern des Arbeitskreises für die gute Zusammenarbeit. Dabei insbesondere Frau S. Möller, die im Rahmen eines Vertiefungspraktikums ihren Beitrag zu dieser Arbeit geleistet hat.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Finanzierung der Projekte und der zahlreichen Fachtagungen im Rahmen des Cellulose-Schwerpunktprogrammes, durch die ich einige fachliche Anregungen für diese Arbeit erlangen konnte.

Der Firma Buckeye für die Bereitstellung der „nie getrockneten“ Baumwollinters.

Besonderer Dank gilt meinen Eltern und meiner Frau Petra, die auch als Nichtchemiker reges Interesse an dieser Arbeit zeigten und mich während meiner Zeit in Darmstadt verständnisvoll und geduldig unterstützten.

Gefördert wurde diese Arbeit im Rahmen eines Schwerpunktprogrammes der Deutschen Forschungsgemeinschaft „Cellulose und Cellulosederivate - molekulares und supramolekulares Strukturdesign“ durch die Projekte Gr 710/1-1 und Gr 710/1-2.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung	1
1.1	Das Potential der Cellulose als technischer Rohstoff	1
1.2	Eigenschaften isolierbarer Strukturelemente der Cellulose im Hinblick auf mögliche spezielle Anwendungen.....	2
1.3	Aufgabenstellung	4
2	Theoretischer Teil	6
2.1	Aufbau pflanzlicher Cellulosefasern.....	6
2.1.1	Molekulare Struktur der Cellulose	6
2.1.2	Native übermolekulare Struktur der Cellulose	7
2.2	Hydrolyse von aufgeschlossenen Cellulosefasern	11
2.2.1	„Level-off degree of polymerization“ - Mikrokristalline Cellulose	12
2.2.2	Mikrokristalline Cellulosen aus Holzzellstoffen und Baumwollinterns	16
2.3	Chemische Bindung von Polymeren an Feststoffoberflächen	19
2.3.1	Bewertung der verschiedenen Methoden.....	22
2.3.2	Die „grafting to“ - Methode.....	22
2.3.3	Die „grafting from“ - Methode	27
2.4	Ansatzpunkte für eine selektive Reaktion an den reduzierenden Endgruppen von Cellulosekristalliten	30
2.4.1	Selektive Reaktionen an den Endgruppen von Mono- und Oligo- sacchariden	31
2.4.2	Selektive Reaktionen an den Endgruppen von gelösten Cellulosederivaten.	34
2.4.3	Selektive Reaktionen an den Endgruppen heterogener Cellulosefaserstoffe	36
3	Herstellung und Charakterisierung der verwendeten mikrokristallinen Cellulosen	38
4	Selektive Modifizierungsreaktionen an den reduzierenden Endgruppen mikrokristalliner Cellulosen	43
4.1	Reaktionen der mikrokristallinen Cellulosen mit Aminen und Hydrazinen	44
4.1.1	Umsatzbestimmung der Reaktionen mit Aminen und Hydrazinen	46
4.1.2	Alkylfunktionalisierung der mikrokristallinen Cellulosen	47
4.1.3	Arylfunktionalisierung der mikrokristallinen Cellulosen	48
4.1.4	Kationisierung der mikrokristallinen Cellulosen.....	50
4.1.5	Aminofunktionalisierung der mikrokristallinen Cellulosen	51
4.1.6	Carboxylfunktionalisierung der mikrokristallinen Cellulosen	53

4.1.7	Diskussion der Ergebnisse aus den Umsetzungen mit Aminen und Hydrazinen.....	55
4.2	Selektive Oxidation der mikrokristallinen Cellulosen.....	57
4.2.1	Auswahl selektiver Oxidationsverfahren	57
4.2.2	Hypobromit-Oxidation	59
4.3	Reaktionen der oxidierten mikrokristallinen Cellulosen mit Aminen	62
4.3.1	Aminofunktionalisierung der oxidierten mikrokristallinen Cellulosen.....	65
5	Topochemische Polymerreaktionen an funktionalisierten mikrokristallinen Cellulosen	69
5.1	Pfropfreaktion mit aminoterminierten Polyetherglykolen - „grafting to“	69
5.1.1	Synthesekonzepte zur Pfropfung aminoterminierter Polyetherglykole	71
5.1.2	Umsatzbestimmung der Pfropfreaktionen	72
5.1.3	Gelpermeationschromatographische Untersuchungen der Pfropfreaktion	80
5.2	Radikalische Pfropfpolymerisation mit Acrylamid - „grafting from“	85
5.2.1	Synthesekonzept zur radikalischen Pfropfpolymerisation mit Acrylamid	87
5.2.2	Herstellung des thermolabilen Radikalstarters	88
5.2.3	Fixierung des Radikalstarters an die Cellulose und anschließende radikalische Pfropfpolymerisation.....	91
5.2.4	Gelpermeationschromatographische Untersuchungen der radikalischen Pfropfpolymerisation	95
5.3	Vergleichende Auswertung der Polymerreaktionen.....	101
6	Experimenteller Teil	105
6.1	Verwendete Chemikalien.....	105
6.1.1	Cellulosesubstrate.....	105
6.1.2	Chemikalien für Analysen	106
6.1.3	Chemikalien für die Reaktionen an den reduzierenden Endgruppen und für die Polymerreaktionen	106
6.1.4	Chemikalien zur Synthese des Radikalstarters	107
6.2	Selektive Reaktionen an den reduzierenden Endgruppen mikrokristalliner Cellulosen	107
6.2.1	Direkte Umsetzungen mit Aminen, Hydrazinen und Hydraziden.....	107
6.2.2	Selektive Oxidationen der Cellulosen	110
6.2.2.1	Chlorit-Oxidation.....	110
6.2.2.2	Anthrachinon-Oxidation	110
6.2.2.3	TTC-Oxidation	111
6.2.2.4	Hypobromit-Oxidation.....	111

6.2.3	Umsetzungen an oxidierten Cellulosen	111
6.3	Polymerreaktionen	113
6.3.1	Durchführung der Pfropfreaktionen mit Polyetherglykolen	113
6.3.2	Synthese der reaktiven Azoinitiatoren.....	114
6.3.2.1	4,4'-Azo-bis-(4-cyanovaleriansäuredichlorid).....	114
6.3.2.2	4,4'-Azo-bis-(4-cyanovaleriansäurediethylester).....	115
6.3.2.3	4,4'-Azo-bis-(4-cyanovaleriansäuredihydrazid)	115
6.3.3	Bindung des Radikalstarters	116
6.3.4	Durchführung der radikalischen Pfropfpolymerisation mit Acrylamid.....	116
6.4	Analytische Untersuchungen.....	117
6.4.1	Grenzviskositätsmessungen.....	117
6.4.2	Kolorimetrische Analyse der sauren Gruppen.....	118
6.4.3	Kolorimetrische Analyse der reduzierenden Gruppen	119
6.4.4	Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl	121
6.4.5	GPC-Untersuchungen.....	122
6.4.5.1	Trennbedingungen	122
6.4.5.2	Quantitative Untersuchungen der Pfropfreaktion mit Polyethylen- glykolen.....	122
6.4.5.3	Molmassenbestimmung des gebundenen und freien Polyacrylamids nach radikalischer Pfropfpolymerisation	122
7	Zusammenfassung und Ausblick	124
7.1	Untersuchungen zur Reaktivitätserhöhung der reduzierenden Cellulose- endgruppen.....	124
7.2	Untersuchungen zur selektiven topochemischen Bindung von Polymeren	126
7.3	Ausblick auf weiterführende Arbeiten	129
	Literaturverzeichnis	131

Abkürzungsverzeichnis

2AE PEG ₃₄₀₀	O,O'-Bis(2-aminoethyl)polyethylenglykol ($M_n = 3400 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)
2AP PEG ₆₀₀	O,O'-Bis(2-aminopropyl)polyethylenglykol ($M_n = 600 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)
2AP PEG ₂₀₀₀	O,O'-Bis(2-aminopropyl)polyethylenglykol ($M_n = 2000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)
3AP PTHF ₁₁₀₀	O,O'-Bis(3-aminopropyl)polytetrahydrofuran ($M_n = 1100 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)
4AB PTHF ₁₂₀₀	O,O'-Bis(4-aminobenzoat)polytetrahydrofuran ($M_n = 1200 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)
A	Anilin
ABCA	4,4'-Azo-bis-(4-cyanovaleriansäure)
ABCC	4,4'-Azo-bis-(4-cyanovaleriansäuredichlorid)
ABCEE	4,4'-Azo-bis-(4-cyanovaleriansäurediethylester)
ABCH	4,4'-Azo-bis-(4-cyanovaleriansäuredihydrazid)
ABH	4-Aminobenzoessäurehydrazid
ABS	4-Aminobenzoessäure
ABuS	4-Aminobuttersäure
ACS	6-Aminocapronsäure
AS	Anthranilsäure
Avi	Avicel [®] PH-101, mikrokristalline Cellulose aus Nadelholz-Zellstoff
BA	n-Butylamin
Cell	Cellulose
D	Grad der Doppelsubstitution / %
DA	n-Dodecylamin
DAH	1,6-Diaminohexan
DP	degree of polymerisation
DP _η	viskosimetrisch bestimmter mittlerer Polymerisationsgrad
DP _n	zahlenmittlerer Polymerisationsgrad
EDA	Ethylendiamin
EDC	N-(3-Dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimidhydrochlorid
EDEA	2,2'-(Ethylendioxy)-bis-(ethylamin)
Formazan	1,2,3-Triphenylformazan
g _N , g _{MB} , g _{GPC} , g _{EA}	Gewichtsanteil an gebundenen Polymeren / mg g^{-1} (aus: _N Stickstoffanalyse; _{MB} Analyse der sauren Gruppen; _{GPC} gelpermeationschromatographische Untersuchungen; _{EA} Elementaranalyse)

GMAC	Glycidyltrimethylammoniumchlorid
GT	N,N,N-Trimethyl-N-hydrazinocarbonylmethylammoniumchlorid (Girard T-Reagenz)
HA	n-Hexylamin
HBS	4-Hydrazinobenzoesäure
LinMC	teilhydrolysierte mikrokristalline Buckeye Linters
LODP	level-off degree of polymerization
M_n	zahlenmittleres Molekulargewicht / g mol^{-1}
M_w	gewichtsmittleres Molekulargewicht / g mol^{-1}
M_w / M_n	Polydispersität
$n_{0, \text{red}}$	molarer Anteil an reduzierenden Endgruppen der Referenzprobe / mmol kg^{-1}
$n_N, n_{MB},$ n_{GPC}	molarer Anteil der gebundenen Verbindungen / mmol kg^{-1} (aus: N Stickstoffanalyse; MB Analyse der sauren Gruppen; GPC gelpermeationschromatographische Untersuchungen)
Oligo	Oligosaccharide
Ox	durch Hypobromit oxidierte mikrokristalline Cellulose
PAAM	Polyacrylamid
PDA	1,4-Phenylendiamin
PEG	Polyethylenglykol
PH	Phenylhydrazin
PTHF	Polytetrahydrofuran
SC	Semicarbazid
T_{dec}	Zersetzungstemperatur / $^{\circ}\text{C}$
TTC	2,3,5-Triphenyltetrazoliumchlorid
U_N, U_{MB}	Umsatz / % (aus: N Stickstoffanalyse; MB Analyse der sauren Gruppen)
$[\eta]$	Grenzviskositätszahl / ml g^{-1}

1 Einleitung und Zielsetzung

1.1 Das Potential der Cellulose als technischer Rohstoff

Cellulose ist einer der ältesten Polymerrohstoffe der chemischen Industrie und wird auch heute noch als mit Abstand wichtigster industriell genutzter nachwachsender Rohstoff eingesetzt. Sie wächst mit einer jährlichen Bildungsrate von etwa 15 Billionen Tonnen ständig nach. Neben der Nutzung des Holzes als Brennstoff und Bau- und Konstruktionsmaterial wird ein großer Teil des industriell verwendeten Rohstoffs auf Cellulosebasis direkt in Form von Faserstoffen zu Geweben oder als Vliesstoffe vor allem bei der Papier- und Kartonproduktion verarbeitet. Ebenfalls in beträchtlichem Umfang stellen Cellulosen und insbesondere die hieraus gewonnenen Cellulosederivate die Grundsubstanz vieler technischer Werk- und Hilfsstoffe dar, wobei sie unter anderem in Klebstoffen, in Emulgatoren, sowie als Verdicker und Fließmittel für Nahrungsmittel und pharmazeutische Produkte Anwendung finden. Cellulose bildet auch die Basis technischer und textiler Regeneratfasern.

Hierbei wird jedoch das durch die Biosynthese geschaffene Potential der Cellulose mit ihren ungewöhnlichen Eigenschaften nur unzureichend ausgeschöpft. Aufgrund der zahlreichen Hydroxylgruppen, die zur Ausbildung eines geordneten Netzwerkes von Wasserstoffbrücken befähigt sind, bildet die Cellulose bei der Entstehung in der Pflanze eine Vielfalt supramolekularer Strukturen und Morphologien. Bei der chemischen Verarbeitung allerdings spielt diese spezifische Überstruktur, durch die sich Cellulose als teilkristallines Naturprodukt im eigentlichen Sinn auszeichnet, bisher nur einer untergeordneten Rolle. Dies geht in einigen Bereichen sogar so weit, daß die natürlichen Strukturunterschiede innerhalb der einzelnen Fasern vor allen bei der Herstellung von hochsubstituierten Cellulosederivaten als negativ angesehen werden, da diese zu Ungleichmäßigkeiten der Zugänglichkeit und somit zu einer Uneinheitlichkeit der Substitution führen.

Dabei zeigen cellulosische Faserstoffe, die in der Natur meist auch im Verbund mit weiteren Begleitstoffen vorkommen, durch die morphologische Strukturhierarchie der Cellulose hervorragende und vielfältige Materialeigenschaften, wie sie von synthetischen Hochleistungspolymeren kaum erreicht werden können. Das komplexe Zusammenspiel

der verschiedensten Strukturelemente innerhalb der einzelnen Cellulosefasern ist allerdings bis heute nicht ausreichend verstanden, geschweige denn nachvollziehbar. Es sollte jedoch möglich sein, nicht nur die Gesamtfaser an sich, sondern auch einzelne, definierte morphologische Strukturelemente mit ihren spezifischen Eigenschaften durch topochemische Modifizierungsreaktionen an den Oberflächen für spezielle technische Anwendungen nutzbar zu machen, ohne daß hierbei der vorgebildete native Aufbau dieser Elemente zerstört wird. Aufgrund der natürlichen Neigung zur Ausbildung von übermolekularen Strukturen ist es somit auch naheliegend, daß solche anisotropen Faserkomponenten nach deren Isolierung und anschließender chemischer Modifizierung eine mögliche Fähigkeit zur Strukturbildung besitzen, wenn gewisse äußere Einflüsse auf sie einwirken.

1.2 Eigenschaften isolierbarer Strukturelemente der Cellulose im Hinblick auf mögliche spezielle Anwendungen

Die Morphologie der Cellulose in Pflanzenfasern kann als eine sehr gut organisierte Architektur von fibrillären Elementen verstanden werden, die man sich vereinfacht als aus kristallinen und amorphen Bereichen aufgebaut denkt. Dabei sind die einfachsten morphologischen Strukturelemente innerhalb des gesamten Faseraufbaus die sogenannten Mikrokristallite, die durch Teilhydrolyse mit verdünnten Mineralsäuren unter milden Bedingungen mehr oder weniger einheitlich isoliert werden können. Sie zeichnen sich durch eine hohe Festigkeit und Formstabilität aus und können so den Pflanzengeweben Steifigkeit und Formstabilität verleihen. Da in ihnen die Cellulosemoleküle parallel nebeneinander angeordnet sind, stellen sie faserförmige anisotrope Kristallite dar, deren Stirnflächen sich chemisch von den Mantelflächen dadurch unterscheiden, daß sich hier theoretisch die Endgruppen der Molekülketten mit den zum einen Teil in Halbacetalform vorliegenden Aldehydgruppen befinden. Die Mantelflächen hingegen weisen fast ausschließlich Hydroxylgruppen auf.

Zahlreiche in der Literatur beschriebene Untersuchungen, die sich mit der Isolierung solcher Strukturelemente beschäftigt haben, dienten bisher vorwiegend zur Charakterisierung und Aufklärung der morphologischen Faserstrukturen in der Cellulose. In neuester Zeit gibt es jedoch auch einige Arbeiten, die sich mit selektiven Reaktionen an den Oberflächen und mit möglichen Strukturbildungsprozessen solcher isolierter Mikro-

kristallite auseinandergesetzt haben. So wurden von Dong, Revol und Gray¹ durch eine aufwendig optimierte Hydrolyse von Filterpapierfasern mit konzentrierter Schwefelsäure und weiterer mechanischer Aufbereitung stabile kolloidale Suspensionen aus Cellulosemikrokristalliten hergestellt, bei denen oberhalb einer kritischen Konzentration eine Fraktionierung der Partikel eintrat, die zu einer Phasenseparation führte. Dabei wurde in der unteren Phase eine chirale nematische Anordnung der kolloidalen Partikel beobachtet, deren Ausbildung sich dadurch erklären ließ, daß nach der Schwefelsäurehydrolyse noch negativ geladene Sulfatgruppen an den Oberflächen gebunden waren und die Teilchen somit insgesamt einen Polyelektrolyt-Charakter aufwiesen. Solche stäbchenförmigen Polyelektrolyte sind in aller Regel in der Lage, sich unter bestimmten Umständen verschiedenartig zu organisieren. Eine Strukturierung ist dabei vor allem von der Größe dieser Partikel bzw. der Größenverteilung, von einer ausreichenden Oberflächenladung und von der Ionenstärke des Mediums abhängig².

Es sollte jedoch auch möglich sein, durch eine nachträgliche chemische Derivatisierung eine Reihe von verschiedenartigen strukturegebenden Gruppen über kovalente Bindungen an die Oberfläche der Mikrokristallite einzuführen. Weiterhin erlaubt die Tatsache, daß an den Oberflächen dieser Partikel unterschiedliche funktionelle Gruppen vorliegen, im Prinzip sogar selektive Umsetzungen an den jeweiligen Oberflächen. Werden durch solche, topochemisch selektive Reaktionen geeignete Verbindungen, die sich in ihren Eigenschaften deutlich von denen der nicht modifizierten Celluloseoberflächen unterscheiden, an die entsprechenden Flächen gebunden, müßten sich dadurch gezielt unterschiedliche Polaritäts- und Reaktivitätsmuster erzeugen lassen. Bekanntermaßen ist es möglich, durch geringfügige Modifizierungen der Oberflächen von cellulosischen Fasermaterialien wie Baumwolle, Zellstoff, Holzstoff, Papier und Regeneratfasern bestimmte Oberflächeneigenschaften wie Trocken- und Naßfestigkeit, Hydrophilie oder Hydrophobie, chemische Widerstandsfähigkeit, Anfärbbarkeit und dergleichen zu beeinflussen. Vergleichbare Reaktionen an selektiven Oberflächenbereichen der isolierten Mikrokristallite, die ebenfalls eine Änderung im Reaktivitäts- bzw. Polaritätsverhalten bewirken, könnten letztendlich zu neuartigen Celluloseprodukten führen, die unter bestimmten Bedingungen auch strukturbildende Eigenschaften aufweisen können.

Für solche Überlegungen bieten sich insbesondere Reaktionen mit den halbacetalischen Endgruppen an den Stirnflächen der Mikrokristallite an, da auf diesem Weg definierte

Blockstrukturen aufgebaut werden können, bei denen theoretisch der gesamte Bereich der Mantelflächen mit den ursprünglichen Eigenschaften erhalten bleibt und nur das Ende dieser faserartigen kristallinen Teilchen chemisch verändert wird. Da im Gegensatz zur Mantelfläche die Stirnfläche nur einen verhältnismäßig kleinen Anteil der gesamten Oberfläche darstellt und dementsprechend dort auch nur eine geringe Anzahl an funktionellen Endgruppen vorhanden ist, werden jedoch signifikante Polaritätsunterschiede zwischen den Mantelflächen und den Stirnflächen solcher anisotroper Cellulosekristallite erst dann zu erwarten sein, wenn an den Stirnflächen dieser makroskopischen Teilchen eigene Polymerphasen ausgebildet werden. Daher wird es notwendig sein, durch geeignete Methoden Polymere selektiv an die reduzierenden Endgruppen anzubringen.

1.3 Aufgabenstellung

Im Rahmen eines Gesamtprojektes mit dem Titel „Topochemische Reaktionen an natürlichen Cellulosefasern und aus diesen isolierten Strukturelementen zur Erzeugung kolloidaler Überstrukturen“ war das Ziel dieser Arbeit, an zunächst gut zugänglichen Ausgangsmaterialien die chemischen Grundlagen für eine selektive topochemische Modifizierung der reduzierenden Endgruppen kristalliner Cellulosepartikel zu schaffen, um im weiteren Verlauf dieses Projektes die dabei ausgearbeiteten Derivatisierungsmethoden auf gut isolierte Mikrokristallite mit einer definierten morphologischen Struktur übertragen zu können. Aufgrund ihrer Anisotropie sollen diese Teilchen nach deren chemischen Modifizierung letztendlich in der Lage sein, im geeigneten Milieu bzw. durch äußere physikalische Einflüsse geordnete Assoziate und Überstrukturen auszubilden.

Für die hier vorgestellten grundlegenden Arbeiten sollten sogenannte mikrokristalline Cellulosen verwendet werden, die sich allerdings aus einer sehr großen Anzahl von agglomerierten Mikrokristalliten zusammensetzen, jedoch auch kommerziell in größeren Mengen zur Verfügung stehen. Da die handelsüblichen mikrokristallinen Cellulosen eine deutliche Anzahl an Fremdgruppen aufweisen, sollten auch teilhydrolysierte Baumwollinters untersucht werden, die sich durch ihre chemischen Reinheit auszeichnen.

Um die Reaktivität der reduzierenden Endgruppen dieser gut charakterisierten Cellulose-substrate zu verstärken, sollten die freien Kettenenden durch Oxidation bzw. durch

Einführung reaktiver Gruppen chemisch funktionalisiert werden. Basierend auf bekannten Methoden zur Endgruppenmodifizierung gelöster Mono- und Oligosaccharide waren hierzu die verschiedenen Synthesestrategien durch geeignete Reaktionsführungen auf die heterogenen Cellulosepartikel zu übertragen. Zur Charakterisierung der resultierenden endfunktionalisierten Cellulosen mußten spezielle Analysenmethoden gefunden werden.

Da im Hinblick auf mögliche strukturgebende Eigenschaften bei solchen modifizierten Cellulosemikropartikeln eine makroskopische Wirkung erst zu erwarten ist, wenn an den Endgruppen eigene Polymerphasen ausgebildet werden, bestand eine weitere Aufgabe in der Evaluierung von verschiedenen Methoden zur selektiven Polymeranbindung. Neben der Verwendung von geeigneten endterminierten Prepolymeren sollte auch die Möglichkeit getestet werden, Polymere in Anwesenheit der mikrokristallinen Cellulosen unter gleichzeitig eintretender Oberflächenanbindung zu synthetisieren. Um eine qualitative und quantitative Beurteilung dieser Polymerreaktionen durchführen zu können, sollte es unter anderem auch möglich sein, die gebundenen Polymeren zu deren Charakterisierung nachträglich wieder selektiv abspalten zu können.

Durch eine abschließende theoretische Auswertung waren letztendlich die Ergebnisse hinsichtlich einer Übertragung der entwickelten Methoden auf die Verwendung isolierter Mikrokristallite der Cellulose zu beurteilen.

2 Theoretischer Teil

2.1 Aufbau pflanzlicher Cellulosefasern

Der Hauptanteil von Verbindungen der gesamten Biomasse findet sich in den verstärkten Zellwänden der Pflanzen. Die Stützgewebe der Pflanzen werden größtenteils aus langgestreckten Holzfasern gebildet. Je nach Art der Pflanze bzw. der Pflanzenzelle sind diese neben der Cellulose auch aus einer Reihe von weiteren Bestandteilen (z. B. Polysacchariden, Lignin, Pektinen, Wachsen, Glycoproteinen, anorganischen Substanzen etc.) aufgebaut, die sowohl für die chemische und mechanische Stabilität der Fasern als auch allgemein für die Lebensvorgänge der Pflanzenzellen verantwortlich sind.

2.1.1 Molekulare Struktur der Cellulose

Die Cellulose- und Holzfasern in Pflanzengewebe oder in Naturfasern haben dabei im Vergleich zu Synthefasern einen höchst vielschichtigen Aufbau mit verschiedenen morphologischen Strukturelementen. Die unterste Ebene der Strukturhierarchie bilden die langgestreckten Cellulosemoleküle. Molekular betrachtet ist die Cellulose ein relativ starres, lineares Kondensationspolymer, das aus D-Anhydroglucopyranose-Einheiten aufgebaut ist. Diese liegen in der energetisch günstigen Sesselkonformation vor, wobei die Hydroxylgruppen äquatorial und die Wasserstoffatome axial angeordnet sind. Die Anhydroglucose-Einheiten sind 1,4- β -glycosidisch verknüpft und jede zweite ist um 180° gedreht, so daß eigentlich die Cellobiose das wiederkehrende Strukturelement der Cellulose darstellt (Abbildung 1).

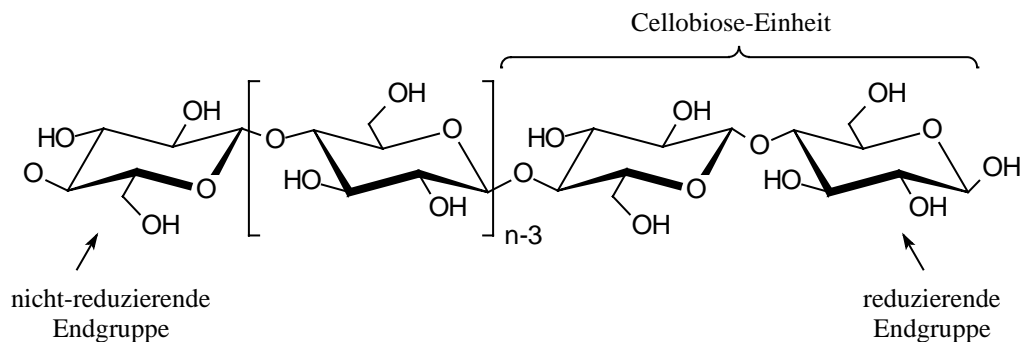


Abbildung 1: Chemische Strukturformel der Cellulose

Dabei werden die endständigen Anhydroglucose-Einheiten dieser Biopolymere, abgeleitet aus der Zuckerchemie, als reduzierende und nicht-reduzierende Endgruppen bezeichnet. Chemisch gesehen ist die Cellulose somit ein Polyalkohol mit primären und sekundären Hydroxylgruppen und einer charakteristischen Endgruppe am reduzierenden Ende, die vorwiegend in Halbacetalform vorliegt (vergleiche Kapitel 2.4).

Der mittlere Polymerisationsgrad n (üblicherweise bezogen auf die Anzahl der Anhydroglucose-Einheiten) kann bei unbehandelter, nativer Cellulose je nach Art und Herkunft der Pflanze bis zu 15.000 betragen, wobei eine mehr oder weniger ausgeprägte Uneinheitlichkeit (Polydispersität) vorliegt. Jedoch kommt es bei der Aufbereitung bzw. Isolierung der Cellulose aus den Pflanzenfasern meist zu einer deutlichen Reduzierung der Kettenlänge, so daß beispielsweise der DP (degree of polymerisation) bei Chemiezellstoffen in der Regel unter 4.000 liegt³.

2.1.2 Native übermolekulare Struktur der Cellulose

Da das langgestreckte Cellulosemolekül sehr gut lateral gepackt werden kann, und diese Packung durch Ausbildung von intra- und intermolekularen Wasserstoffbrücken stabilisiert wird, hat die Cellulose eine stärkere Kristallisationstendenz als die meisten Polymere (siehe Abbildung 2). Sie kommt daher in der Natur immer in teilkristalliner Form vor, wobei der Cellulosekristallit das dominierende übermolekulare Strukturelement ist.

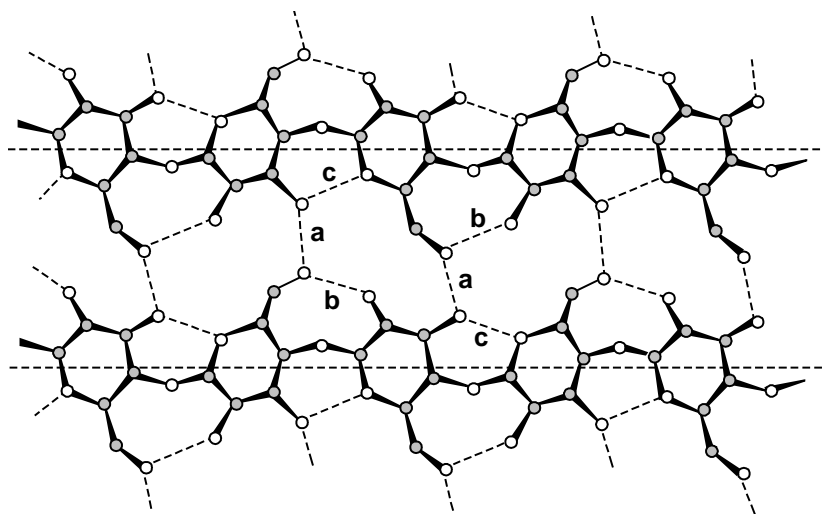


Abbildung 2: Wasserstoffbrücken-Bindungen zwischen zwei Celluloseketten^{4, 5}

- a) $O(6)H \cdots O(3)$ intermolekular, b) $O(2)H \cdots O(6)$ intramolekular,
c) $O(3)H \cdots O(5)$ intramolekular

Cellulose kristallisiert immer im monoklinen System. Dabei kann sie je nach äußerer Beeinflussung in verschiedenen Kristallmodifikationen auftreten. Bei allen Modifikationen wird die Elementarzelle von fünf parallel verlaufenden Celluloseketten mit je zwei Anhydroglucose-Einheiten gebildet. Die Gitterzelle der natürlich vorkommenden Cellulose, die sogenannte Cellulose I, wurde erstmals von Meyer und Misch⁶ 1937 anhand von Röntgenstrukturuntersuchungen beschrieben (Abbildung 3).

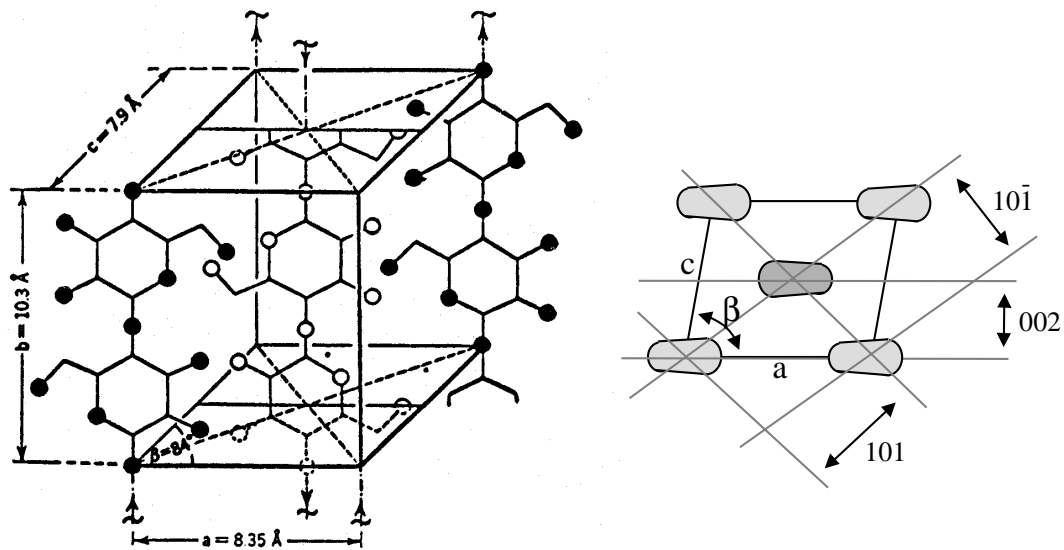


Abbildung 3: Monokline Elementarzelle der nativen Cellulose (links) und Projektion der ac -Ebene (rechts) nach Meyer und Misch⁶

Dieser Modell ist bis heute noch weitgehend anerkannt, wobei nach neueren Erkenntnissen die Kristallform der nativen Cellulose auch in eine $I\alpha$ - und $I\beta$ -Modifikation unterteilt werden kann⁷. Diese unterscheiden sich in der Art der Wasserstoffbrücken-Bindungen und liegen je nach Art der Pflanze in unterschiedlichen Verhältnissen vor. Bei primitiven Organismen dominiert die Cellulose $I\alpha$, bei höheren Pflanzen hingegen überwiegt die $I\beta$ -Form.

Durch chemische oder thermische Behandlung lässt sich die Cellulose in fünf weitere Kristallmodifikationen (II , III_1 , III_2 , IV_1 und IV_2) überführen^{8,9}. Hierbei kommt es innerhalb der monoklinen Elementarzellen zu einer Änderung der Winkel und der Achsen. Auch Fremdmoleküle wie zum Beispiel Wasser können in das Kristallgitter eingelagert werden. Diese führen zu einer lateralen Aufweitung der Kristallstruktur und damit zu einer Quellung des Materials¹⁰.

In den natürlichen Pflanzenfasern sind die Kristallite in der Symmetrie der Elementarzelle in eine differenzierte Strukturhierarchie eingebettet, die durch eine seitliche Aneinanderlagerung der einzelnen Kristallitstränge (Elementarfibrillen) über amorphe Bereiche zustande kommt. Aus mehreren gebündelten Elementarfibrillen entstehen Mikrofibrillen, die wiederum Makrofibrillen bilden. Je nach Faserart ordnen sich diese in mehreren, verschieden orientierten Lagen an und bauen so im wesentlichen die Zellwand der Pflanzenfasern auf (Abbildung 4).

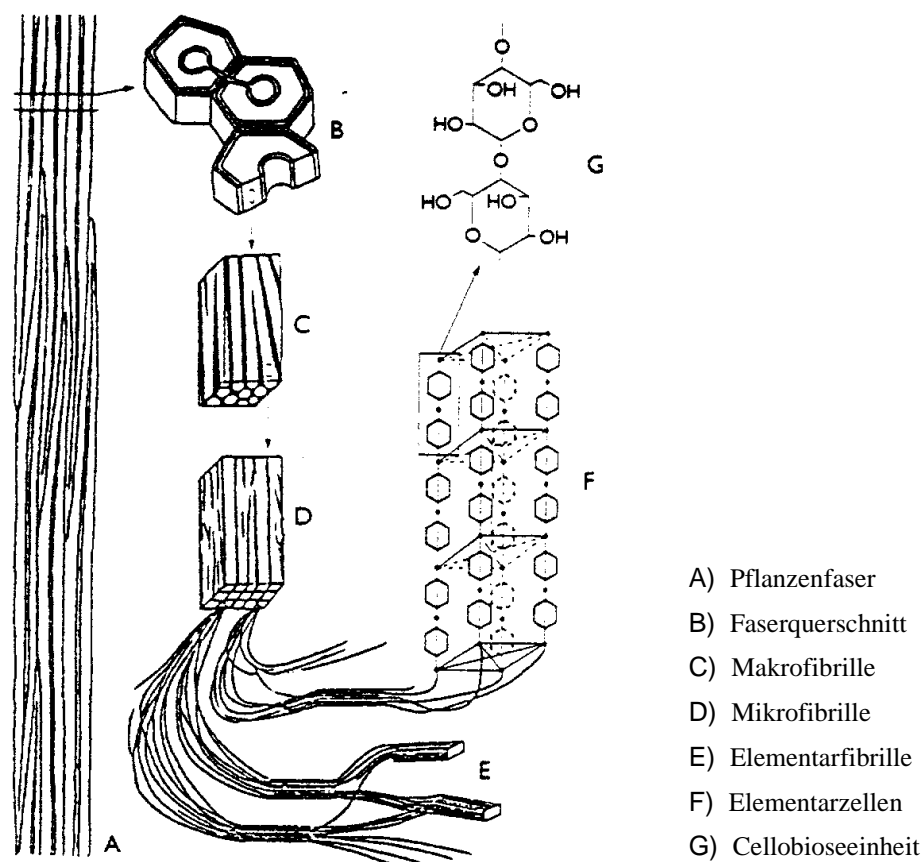


Abbildung 4: Organisation der Cellulose in den einzelnen Strukturhierarchien der Pflanzenfasern¹¹

Die jeweiligen Strukturen zeichnen sich durch einen höheren Ordnungszustand aus und werden durch Material niedrigerer Ordnung begrenzt. Diese können neben amorphen Cellulose-Kettenabschnitten auch aus anderen Faserinhaltsstoffen bestehen. In Abbildung 5 sind die Querschnitte mit den entsprechenden Dimensionen dieser Strukturelemente zusammengestellt.


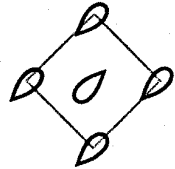
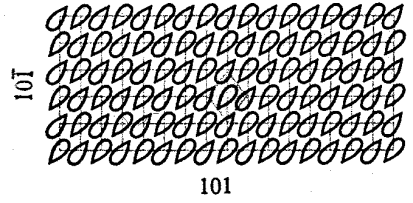
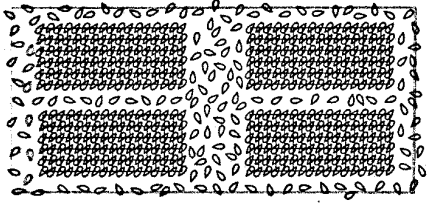
CELLULOSEKETTE Poly- β -1,4-D-glucosan 	Breite $8,17 \times 3,9 \text{ \AA}$	Länge $5,15 \cdot P \text{ \AA}$
ELEMENTARZELLE 10 Glucosemoleküle, die 5 Celluloseketten angehören 	$8,17 \times 7,84 \text{ \AA}$	$10,3 \text{ \AA}$
ELEMENTARFIBRILLE (KRISTALLITSTRANG) (MICELLARSTRANG) (PRIMÄRFIBRILLE) Glucoseketten im Kristallgitter der Elementarzelle angeordnet 	$60\text{--}100 \text{ \AA}$ \times $30\text{--}50 \text{ \AA}$	$150\text{--}200 \text{ \AA}$
MIKROFIBRILLE (GRUNDFIBRILLE) (SEKUNDÄRFIBRILLE) mehrere gebündelte Elementarfibrillen 	$80\text{--}100 \text{ \AA}$ \times $200\text{--}300 \text{ \AA}$	$500\text{--}800 \text{ \AA}$
MAKROFIBRILLE (HAUPTFIBRILLE, LAMELLE) mehrere gebündelte Mikrofibrillen	$600\text{--}4000 \text{ \AA}$	bis $\sim 3 \mu\text{m}$

Abbildung 5: Strukturhierarchie der Cellulose in Pflanzenfasern¹²

Auch in Längsrichtung wird eine gewisse kristalline Struktur gefunden. Bei der Röntgenkleinwinkelstreuung gibt sich eine Periodizität von mehreren Hundert Ångström zu erkennen, sogenannte Langperioden. Dazwischen liegen weitgehend amorphe Abschnitte, die beispielsweise bei Holzfasern 10-15 Gew.-% ausmachen. Da die kristallinen Domänen kürzer sind als die Cellulosemoleküle, kann dabei ein Molekül mehrere Kristallite durchlaufen.

Die exakte Verteilung dieser Kristallite in der fibrillären Struktur der Fasern ist bis heute noch nicht endgültig geklärt. Jedoch werden für dieses polyphasische System seit vielen Jahren verschiedene Strukturmodelle vorgeschlagen. Das erste, heute widerlegte Modell wurde von Nägeli¹³ 1858 postuliert. Nach diesem „Mizellarmodell“ sollte die Cellulose als Oligomer in kolloidalen Mizellen vorliegen, die durch Gerüstsubstanzen voneinander getrennt sind. Durch die Arbeiten von Staudinger¹⁴, der einen makromolekularen Aufbau

der Cellulose sowohl in Lösung als auch im festen Zustand nachweisen konnte, wurde jedoch dieses Modell weitestgehend hinfällig.

Seither wurde mit moderneren Untersuchungsmethoden (z. B. Röntgendiffraktometrie¹⁵, Infrarotspektroskopie¹⁶, Kernresonanzspektroskopie¹⁷, Elektronenmikroskopie^{18, 19} etc.) immer wieder versucht, neue Erkenntnisse über die Feinstruktur der Cellulose zu erhalten. Die entwickelten Modelle differieren dabei vorwiegend in der Anordnung der amorphen Bereiche. Während zum Beispiel das „Fransenfibrillar-Modell“ von Hearle²⁰ eine diskontinuierliche statistische Verteilung beinhaltet, zeigt das „Strangmodell“ von Hess²¹ eine periodische Anordnung der amorphen Bereiche (Abbildung 6).

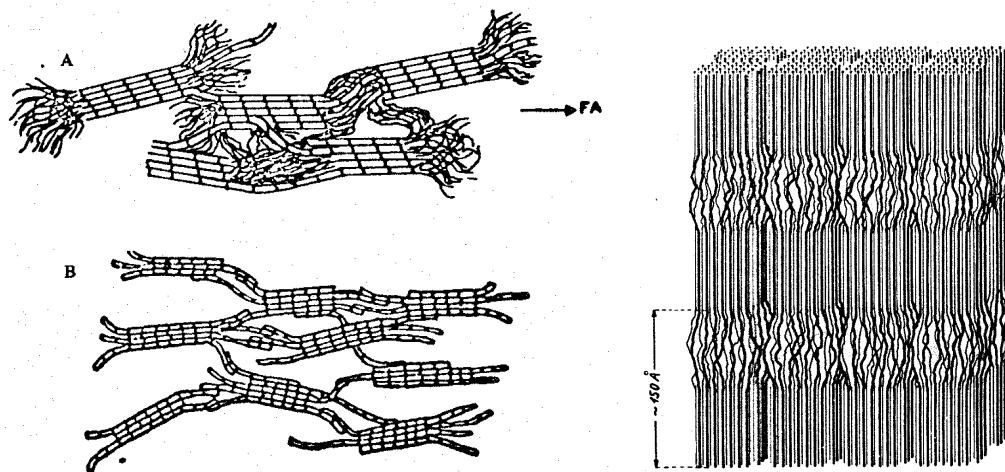


Abbildung 6: Strukturmodelle für die Anordnung der kristallinen Domänen in Pflanzenfasern: Fransenfibrillar-Struktur^{15, 20} (links), Strukturmodell nach Hess²¹ (rechts)

2.2 Hydrolyse von aufgeschlossenen Cellulosefasern

Aus mechanisch zerkleinertem Fasermaterial (Holz, Baumwolle, Stroh, Algen etc.) lassen sich die nicht cellulosischen Faserbestandteile durch chemische und thermische Verfahren weitgehend entfernen, so daß die Cellulose je nach Ausgangsmaterial und Art der Aufschluß- bzw. Bleichprozesse mehr oder weniger „rein“ isoliert werden kann. Industriell finden hoch aufgeschlossene und gebleichte Cellulosefasern vorwiegend in der Textilindustrie, als Chemiezellstoff für die weitere chemische Veredlung und zur Herstellung qualitativ hochwertiger Papiere ihre Anwendung. Der Cellulosegehalt liegt dabei oft bei 95 - 99 %.

Diese aufgeschlossenen Cellulosefasern können sowohl mit Säuren als auch mit Basen hydrolysiert werden. Dabei zählt die Cellulose aufgrund der vielen Wasserstoffbrücken-Bindungen zu den schwer hydrolysierbaren Polysacchariden. Dementsprechend verläuft die Hydrolyse je nach Bedingung stufenweise unter Bildung verschiedener Zwischenstufen: Cellulosefaser \rightarrow mikrokristalline Cellulose \rightarrow kurzkettige Cellulose \rightarrow Cello-dextrine \rightarrow Cellobiose \rightarrow Glucose.

Im Alkalischen kommt es dabei zunächst zu einer Quellung der Cellulosefasern. Die Cellulosemoleküle werden dann nach der sogenannten „Peeling-Reaktion“ vom reduzierenden Ende her abgebaut²². Mit Säuren hingegen erfolgt der Kettenabbau direkt von der Oberfläche aus unter Spaltung der β -1,4-glycosidischen Bindungen entlang der Cellulosemakromoleküle²³.

Neben der chemischen Hydrolyse können auch zahlreiche Enzyme aus Pilzen und Bakterien die Cellulose unter hydrolytischer Spaltung angreifen²⁴. Bei diesen sogenannten Hydrolasen kann der Abbau entweder mit Cellobiohydrolasen vom Kettenende der Cellulose her oder statistisch entlang der Polymerkette durch Endoglucanasen stattfinden. Zur Totalhydrolyse der Cellulose mit Enzymen ist immer die Anwesenheit von β -Glucosidase notwendig, die auch in der Lage ist, Cellobiose zu spalten.

2.2.1 „Level-off degree of polymerization“ - Mikrokristalline Cellulose

Während bei der Hydrolyse von Cellulosefaserstoffen mit konzentrierten Säuren ein relativ schneller Kettenabbau über die oben beschriebenen Zwischenstufen bis zu monomeren Zuckern stattfinden kann, erfolgt bei der Verwendung von verdünnten Säuren zunächst eine hydrolytische Spaltung der Glycosid-Bindungen in den für die Säure zugänglichen Bereichen geringer übermolekularer Ordnung. Die kristallinen Bereiche werden nicht oder kaum angegriffen. Der Polymerisationsgrad des Hydrolyseprodukts, der meist durch viskosimetrische Untersuchungen bestimmt wird²⁵, fällt daher zunächst rasch ab und strebt dann einem Grenzwert zu. Im Anschluß daran nimmt der DP nur noch geringfügig über einen längeren Zeitraum in dem Maße ab, in dem auch die kristallinen Domänen angegriffen werden²⁶. In Abbildung 7 ist eine solche Abnahme des Polymerisationsgrades anhand der heterogenen Hydrolyse zweier verschiedener Faserstoffe mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt.

Der Grenzwert, der sich während der Hydrolyse zunächst einstellt, wurde von Battista^{27, 28} als „level-off degree of polymerization“ (LODP) bezeichnet und hat je nach Ausgangsmaterial eine charakteristische Größe. Jedoch kann dieser LODP auch im geringen Maße von den Hydrolysebedingungen abhängig sein.

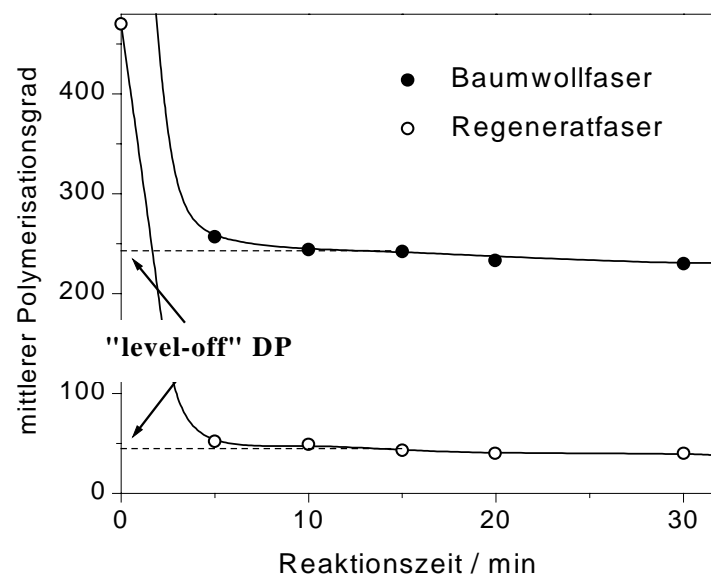


Abbildung 7: Änderung des Polymerisationsgrades im Verlauf der heterogenen Hydrolyse von Baumwoll- und Regeneratfasern nach Battista²⁷ (Hydrolyse in 2,5 n Schwefelsäure bei 105 °C)

Beim Erreichen des „level-off“ DP entstehen sogenannte Mikrokristallite, die insgesamt eine ähnliche Größenordnung wie native Mikrofibrillen aufweisen, obwohl die weitgehend entfernten amorphen Zwischenbereiche fehlen. Dabei bleibt die fibrilläre Struktur erhalten, während die Kristallinität des gesamten Fasermaterials (Anteil an kristallisierter Phase) stark ansteigt und der mittlere Polymerisationsgrad der Cellulosemoleküle deutlich verkürzt ist²⁹. Demnach wird davon ausgegangen, daß der LODP der Kettenlänge des kristallinen Anteils in der Cellulosefaser entspricht. Je nach Ausgangsmaterial kann dieser zwischen 40 und 300 liegen. Wird der LODP mit der Länge einer Anhydroglucose-Einheit (0,515 nm) multipliziert, läßt sich somit die mittlere Kristallitlänge berechnen. Diese Ergebnisse korrelieren dabei im allgemeinen sehr gut mit den gemessenen Dimensionen isolierter Mikrokristallite aus transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen.

Solche Mikrokristallite liegen jedoch nach der partiellen Hydrolyse nicht isoliert vor. Erst durch drastische mechanische Beanspruchung, wie zum Beispiel nach längerer Ultraschallbehandlung³⁰, ist es möglich, teilweise eine Isolierung der Mikrokristallite zu erreichen, wie sie in Abbildung 8 gezeigt werden.

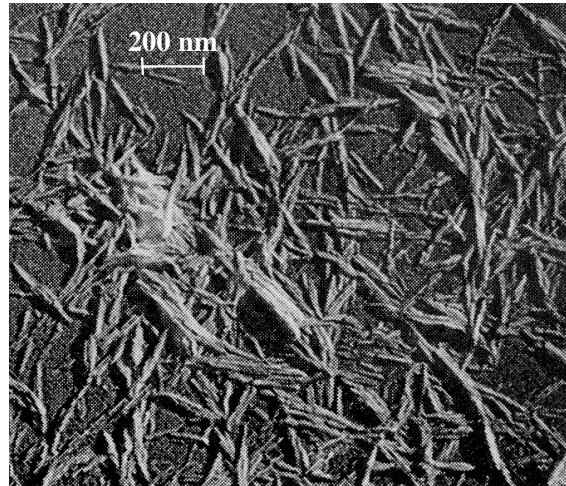


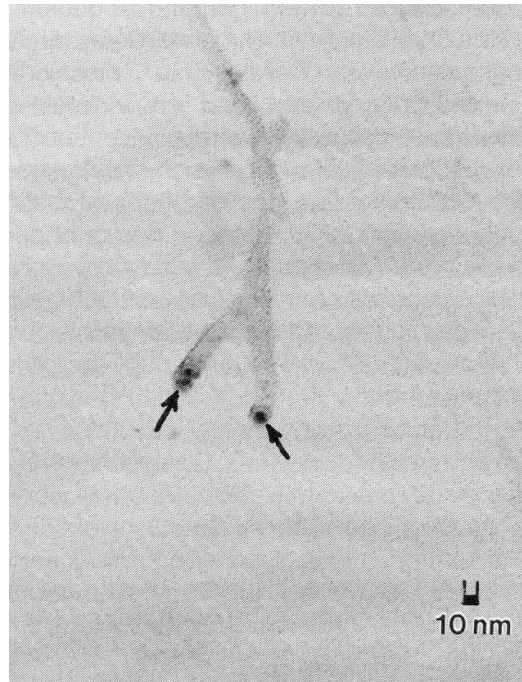
Abbildung 8: Elektronenmikroskopische Aufnahme von Cellulose-Mikrokristalliten nach Hydrolyse von Baumwollinters mit 2,5 n Schwefelsäure und anschließender Ultraschallbehandlung³⁰

Durch selektive Anfärbemethoden läßt sich auch die Lage der reduzierenden Endgruppen innerhalb dieser Mikrokristallite bestimmen, die im Zusammenhang mit der hier durchgeführten Arbeit eine entscheidende Rolle spielen.

Solche Untersuchungen wurden erstmals von Hieta et al.³¹ durchgeführt. An kleinen Fragmenten von hydrolysierten Bakteriencellulosen konnten die reduzierenden Endgruppen nach selektiver Anlagerung von Silberatomen elektronenmikroskopisch visualisiert werden. Jedoch wurde bei dieser Vorgehensweise aufgrund der geringeren Anzahl an Silberatomen nur eine schwache Kontrastierung erreicht. Daher verwendeten Kuga und Brown³² nach einer Methode von Thiéry³³ Albumosesilber (Silberproteinat) als Kontrastierungsmittel, das sich nach der Umsetzung der cellulosischen Halbacetal-Endgruppen mit Thiosemicarbazid selektiv an die endständigen Carbazid-Gruppen anlagerte.

Durch eine Variation dieser Reaktionsbedingungen konnten Maurer und Fengel^{34, 5} auf diese Weise auch pflanzliche Cellulosefaserstoffe untersuchen. Nach sorgfältiger Isolierung einiger Mikrokristallite aus teilhydrolysierten Baumwollinters wurde hierbei ein

gleichsinniger Verlauf der Celluloseketten innerhalb der Mikrokristallite nachgewiesen, da jeweils nur an einer der Stirnflächen eine Silbermarkierung zu erkennen war (siehe Abbildung 9).



*Abbildung 9: Elektronenmikroskopische Aufnahme von teilhydrolysierten Baumwoll-
linters nach Isolierung der Mikrokristallite und Kontrastierung der
reduzierenden Endgruppen mit Silberproteinat⁵*

Wie erwähnt, führt jedoch der hydrolytische Abbau mit verdünnten Säuren nicht direkt zu solchen isolierten Mikrokristalliten, sondern vielmehr zu makroskopischen Partikeln in Dimensionen, wie sie in Abbildung 29 auf Seite 42 zu sehen sind. Bei der Hydrolyse und anschließender Aufarbeitung bilden sich Agglomerate von mehreren Millionen gebündelten Mikrokristalliten, die noch eine deutliche Strukturierung in Richtung der größten Längenausdehnung aufweisen. Diese Faserstruktur deutet auf eine vorwiegende Längsorientierung des größten Teils der Mikrokristallite hin, wobei die Oberfläche insbesondere nach der Trocknung mit niedergeschlagenen Kristallen unregelmäßiger Orientierung besetzt ist. Anhand von verschiedenen Untersuchungsmethoden wurde daher von Baehr²⁹ ein Strukturmodell entwickelt, aus dem er die in Abbildung 10 gezeigte Darstellung ableiten konnte.

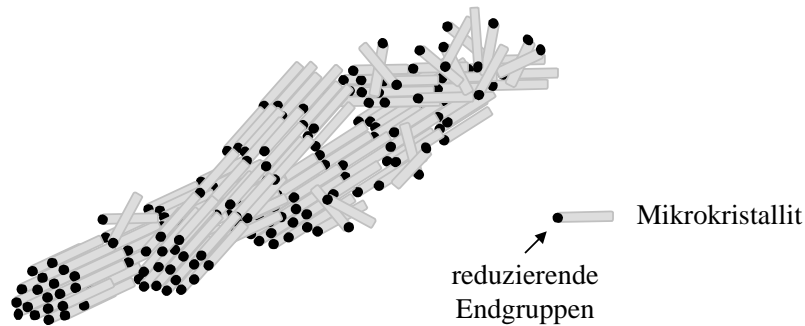


Abbildung 10: Schematische Darstellung der mikrokristallinen Cellulose (Ausschnitt), zusammengesetzt aus mehreren Millionen von Mikrokristalliten, nach einer Modellvorstellung von Baehr²⁹

Diese Art der Cellulose ist unter dem Begriff der mikrokristallinen Cellulose geläufig (früher auch als Hydrocellulose bezeichnet) und kann sehr leicht in großen Mengen hergestellt werden. Solche mikrokristallinen Cellulosen finden zum Beispiel im Pharmabereich als Tablettenfüllstoff und als Grundlage für Cremes und Salben auch technisch ihre Verwendung³⁵.

Ein Verfahren zur Bereitstellung von isolierten Mikrokristalliten in größeren Mengen hingegen, die aufgrund ihrer Dimensionen und ihrer einheitlichen Struktur als Ausgangsmaterial zur Erzeugung definierter Überstrukturen möglicherweise erforderlich sind, ist bislang noch nicht bekannt gemacht worden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden für die zunächst grundlegenden Arbeiten zur selektiven Modifizierung der reduzierenden Endgruppen kristalliner Strukturelemente der Cellulose gemäß der Aufgabenstellung mikrokristalline Cellulosen verwendet. Es wurde dabei davon ausgegangen, daß bei diesen Materialien annäherungsweise eine den isolierten Mikrokristalliten entsprechende chemische Reaktivität vorherrscht und sich die mikrokristallinen Cellulosen vorwiegend nur in der Größe und in ihrem morphologischen Aufbau von den Mikrokristalliten unterscheiden.

2.2.2 Mikrokristalline Cellulosen aus Holzzellstoffen und Baumwollinterts

Für eine topochemisch selektive Umsetzung bestimmter funktioneller Gruppen der Cellulose ist es notwendig, daß die mikrokristalline Cellulose in möglichst reiner Form vorliegt und keine störenden Fremdgruppen insbesondere auf den Oberflächen aufweist. Durch nicht-cellulosische Faserbestandteile mit weiteren funktionellen Gruppen können

mögliche Nebenreaktionen ablaufen und somit die Selektivität der Reaktion beeinträchtigen.

Aus diesem Grund wurden neben einer kommerziell erhältlichen mikrokristallinen Cellulose, die technisch nach einem von Battista³⁶ patentierten Verfahren aus Nadelholz-Zellstoffen hergestellt wird, auch Baumwollinters als Ausgangsmaterial verwendet, die zuvor zum „level-off“ DP abgebaut wurden. Dabei hat im allgemeinen die Verwendung der Linters für chemische Derivatisierungsreaktionen gegenüber den Holzzellstoffen eine Reihe von Vorteilen, die im folgenden aufgeführt sind.

Holz besteht zu 40 -50 % aus Cellulose. Die weiteren Komponenten sind Lignin, Polyosen (Hemicellulosen), Extraktstoffe und anorganische Mineralien, die morphologisch und chemisch eng verbunden vorliegen. Zur Isolierung der Cellulose muß daher zunächst durch intensive Aufschlußverfahren die Ligninmatrix aufgebrochen werden. Hierzu werden hauptsächlich zwei verschiedene Aufschlußverfahren (Sulfit- oder Kraftverfahren) eingesetzt, im Laufe derer das Holz in Einzelfasern zerlegt wird und Lignin und Hemicellulosen in mehr oder weniger großem Umfang entfernt werden. Nach dem Aufschluß folgen verschiedene Extraktions- und Bleichsequenzen, wobei vor allem Chlor, Chlordioxid, Hypochlorit, Peroxid, Ozon oder Sauerstoff zur Entfernung des Restlignins und der Begleitstoffe eingesetzt werden. Dadurch können Reinheiten bis zu 99 % erreicht werden, jedoch führen diese Bedingungen allerdings auch zu einer deutlichen Beeinflussung der nativen Cellulosestruktur.

Baumwollinters sind botanisch dadurch gekennzeichnet, daß sie ausschließlich aus einzelligen Samenhaaren bestehen und von einer äußeren Schutzhülle (Cuticula) aus Wachs und Pektin umgeben ist. Die Cellulosefasern sind somit anders als im Holz nicht in einem Pflanzengewebe eingebettet. Sie können daher leicht durch mechanische Schneidprozesse aus den Samen der Baumwollpflanze (*Gossypium*) gewonnen werden (Abbildung 11). Dabei werden zunächst die langen Samenhaare abgetrennt, die als Spinnbaumwolle in der Textilindustrie ihre Verwendung finden. In einem weiteren Schritt wird dann die Grundwolle (Linters) von den ölhaltigen Samenkernen entfernt, die für die Gewinnung von Öl in Ölmühlen Verwendung finden. Die erhaltenen Rohlinters mit etwa 20 % an Begleitstoffen (Fette, Wachse, Proteine, Mineralsalze und Samenschalen) werden anschließend anders als bei Holzzellstoffen mit milden physikalischen und chemischen Mitteln gereinigt und schonend gebleicht, wobei die native

Cellulosestruktur nur geringfügig angegriffen wird. Nach dieser Aufbereitung besitzen die Fasern einen mittleren Polymerisationsgrad von bis zu 7.000 mit einem Celluloseanteil von etwa 99,7 %.

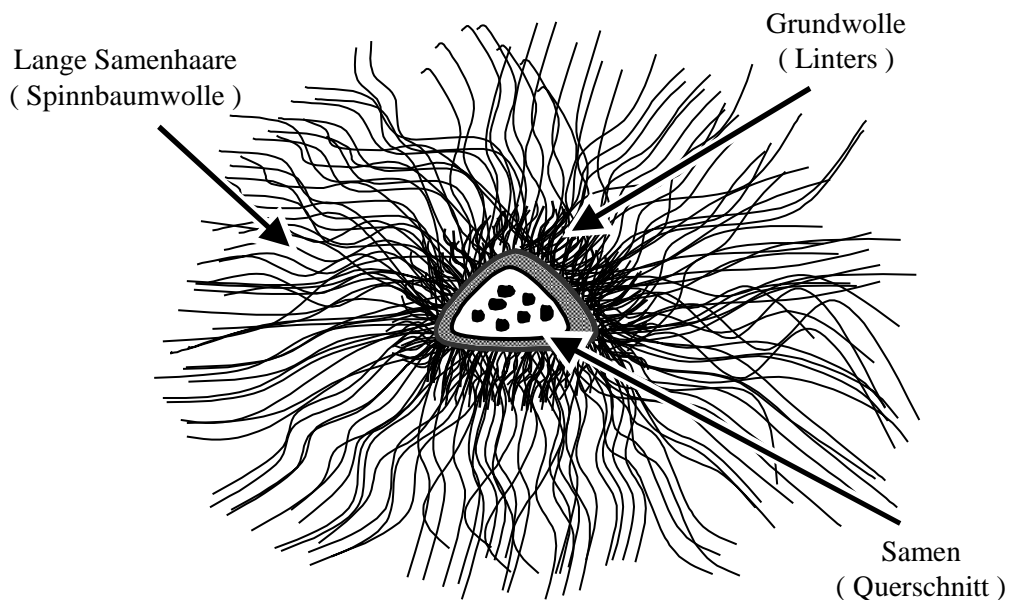


Abbildung 11: Schematische Darstellung eines Baumwollsamens mit den langen Samenhaaren (Spinnbaumwolle) und der Grundwolle (Linters)¹²

Als Folge der erwähnten morphologischen und technologischen Unterschiede beider Rohstoffe werden bei den Linters gegenüber Holzzellstoffen ein höherer molekularer Ordnungszustand und dementsprechend niedrigere Zugänglichkeiten beobachtet. Dies zeigt sich beispielsweise auch in der kleineren inneren Oberfläche, der höheren Kristallinität und dem geringeren Wasserrückhaltevermögen bei den Lintersfasern. Ein weiterer grundlegender Unterschied besteht zudem in der makroskopischen Gestalt der Fasern. Die dickwandigen, runden bis elliptischen, wenig oder gar nicht verdrehten Lintersfasern mit schwach ausgeprägtem Lumen zeigen bemerkenswerte charakteristische Eigenschaften, die wesentlich dort zur Geltung kommen, wo unter Erhalt der nativen Faserstruktur gearbeitet wird¹².

Technische Cellulosen mit hohen Ansprüchen an die Reinheit und mit hohem Polymerisationsgrad werden deshalb meist aus Linters gewonnen, die somit auch ideale Ausgangsmaterialien für chemische Modifizierungsreaktionen sind. Dementsprechende Vorteile gelten sicherlich auch bei den hieraus gewonnenen mikrokristallinen Cellulosen.

2.3 Chemische Bindung von Polymeren an Feststoffoberflächen

Wie in der Aufgabenstellung erwähnt, sollte ein Ziel dieser Arbeit sein, Polymere selektiv an die reduzierenden Endgruppen der mikrokristallinen Cellulosen anzubringen, welche im Idealfall nur an den Stirnflächen der Mikrokristallite vorliegen. Daher wird in diesem Kapitel zunächst ganz allgemein auf die Problematik der chemischen Bindung von Polymeren an Feststoffoberflächen eingegangen, was auch in vielen anderen chemischen Fachgebieten von großem Interesse ist, wie beispielsweise zur Kolloid-Stabilisierung³⁷, zur Immobilisierung von Enzymen³⁸ oder Biomembranen³⁹, bei der Herstellung heterogener Katalysatoren⁴⁰ oder zur Verbesserung der Adhäsion in Verbundwerkstoffen⁴¹.

Sollen Polymere kovalent an Oberflächen von Feststoffen gebunden werden, so sind hierzu nach Hamman und Laible⁴² prinzipiell verschiedene Synthesekonzepte möglich. Voraussetzung jedoch ist, daß an den Oberflächen geeignete funktionelle Gruppen vorhanden sind, die meist durch vorherige Modifizierung des Feststoffes eingeführt werden müssen. Danach besteht eine Möglichkeit darin, daß vorhandene Polymere mit reaktiven Gruppen versehen werden, die direkt mit den an der Oberfläche des Feststoffs vorhandenen typischen Gruppierungen selektiv reagieren können (Abbildung 12).

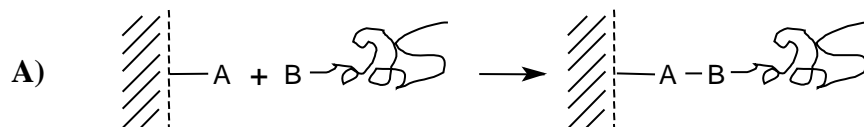


Abbildung 12: Schematische Darstellung zur Kopplung von reaktiven Polymeren an Feststoffoberflächen

Bei dieser Art der polymeren Modifizierungen, die auch als „grafting to“-Methode bezeichnet wird, kann der Feststoff als reaktive Kopplungskomponente für die Ankopplung der Polymere angesehen werden. Als Beispiel für eine solche Reaktion wird von den Autoren die Umsetzung der Hydroxylgruppen an den Oberflächen von Siliciumdioxid mit Polystyrol aufgeführt, das zuvor mit endständigen Chlorsilan- bzw. Alkoxysilangruppen versehen wurde. Auch an Cellulosefasern konnten auf diese Weise Polymere angekoppelt werden. Von Trejo-O'Reilly et al.⁴³ wurden dazu Copolymere ($M_n = 300-18\,000$ g/mol) mit bis zu achtzehn reaktiven Isocyanat- bzw. Anhydrid-Funktionen direkt mit den

OH-Gruppen der Cellulose umgesetzt, wobei jedoch nur etwa ein Prozent der gesamten Hydroxylgruppen modifiziert werden konnte.

Ein weiteres Prinzip beruht darauf, daß die Festkörper direkt in eine Polymerisationsreaktion mit eingebunden werden können. Hierbei kann nach den einzelnen Schritten im Ablauf einer Kettenpolymerisation (Initiierung, Kettenwachstum und Abbruchreaktion) zwischen drei Reaktionswegen unterschieden werden (Abbildung 13).

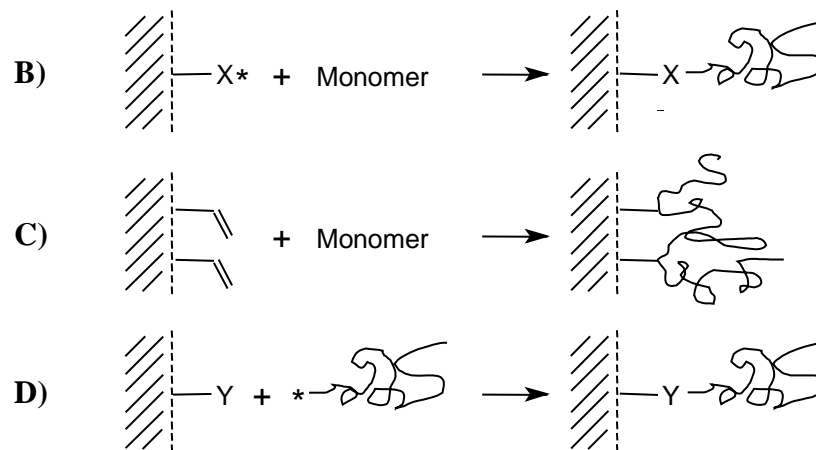


Abbildung 13: Schematische Darstellung zur Bindung von Polymeren an Feststoffoberflächen durch deren Beteiligung an den Polymerisationsreaktionen

Der Weg **B** soll dabei die Bindung der Polymeren durch Initiierung einer Polyreaktion von der Feststoffoberfläche aus darstellen. Hierbei dienen reaktive Gruppen des Feststoffs als Initiator, die in die wachsenden Makromoleküle eingebaut werden („grafting from“). Nach dieser Methode konnten so beispielsweise anionische Polymerisationen⁴⁴ und Polykondensationsreaktionen⁴⁵ auf Glasoberflächen gestartet werden. Die Immobilisierung eines Radikalstarters mit anschließender radikalischer Polymerisation wurde erstmals von Dekking⁴⁶ beschrieben, wobei allerdings in diesem Fall der Initiator 2,2'-Azo-bis-isobutyramidin nur irreversibel auf Kaolin adsorbiert wurde und nicht kovalent an der Oberfläche gebunden war. Auch an Cellulosefasern konnten solche Copolymerisationen durch Radikale initiiert werden, die z. B. durch Reaktion der Cellulose mit Cer (IV)-Ionen an der Oberfläche gebildet wurden⁴⁷. Der genaue Mechanismus der Radikalbildung ist bis heute noch nicht genau aufgeklärt, doch gibt es mehrere Untersuchungen zu diesem Thema^{48, 49}. Demnach sollen die Cer(IV)-

Ionen, die normalerweise als Cerammoniumnitrat eingesetzt werden, zunächst mit den Hydroxylgruppen der Cellulose Komplexe bilden. Durch die anschließende Oxidation entstehen dabei an bestimmten Kohlenstoffatomen der Cellulosemoleküle ungepaarte Elektronen, welche nach Abspaltung der reduzierten Cer(III)-Ionen eine Polymerisation der Monomeren starten können. Weitere Möglichkeiten zur Initiierung radikalischer Copolymerisationen entlang von Cellulosefasern sind in einem Übersichtsartikel von Phillips et al.⁵⁰ zusammengestellt.

Es kann auch eine Bindung der Polymeren durch Copolymerisationsreaktionen an der Feststoffoberfläche nach Variante **C** der Abbildung 13 hergestellt werden. Eine an der Oberfläche gebundene polymerisationsfähige Gruppierung wird durch Copolymerisation in das Wachstum einer normalen Polymerisationsreaktion einbezogen, wobei das entstehende Polymer mit der Feststoffoberfläche verknüpft wird. Bei dieser sogenannten „grafting through“ - Methode könnte der Feststoff als Makromonomer bezeichnet werden. Nach diesem Verfahren wurden beispielsweise radikalische Copolymerisationen von Styrol und anderen Monomeren auf mit Acrylsäure modifizierten Titandioxid-Partikeln durchgeführt⁵¹. Entsprechende Polymere konnten so auch an den Oberflächen von verschiedenen Cellulosefasern synthetisiert werden⁵². Hierzu wurden die Cellulosen durch Umsetzungen der Hydroxylgruppen mit Isocyanaten (3-Isopropenyl- α,α' -dimethylbenzylisocyanat bzw. 2-Isocyanatoethylmethacrylat) zuvor mit Doppelbindungen funktionalisiert.

Eine weitere Möglichkeit zur Bindung von Polymeren ist entsprechend Variante **D** in Abbildung 13 durch Abbruch der Polymerisationsreaktion an der Feststoffoberfläche unter gleichzeitiger Bindungsbildung gegeben. Das Wachstum einer Polymerkette wird durch desaktivierende, funktionelle Gruppen an der Feststoffoberfläche abgebrochen, wobei diese als Endgruppen in die Polymere eingebaut werden. Es handelt sich somit hier auch um eine Art „grafting to“, nur daß hierbei der Festkörper nicht als reaktive Kopplungskomponente, sondern als Inhibitor für die wachsende lebende Polymerkette wirkt. Beispiel: Abbruchreaktion einer anionischen Polymerisation von Styrol bzw. Isopren durch Desaktivierung der wachsenden Kette an Estergruppierungen von Rußpartikeln⁵³.

2.3.1 Bewertung der verschiedenen Methoden

In der hier durchgeführten Arbeit waren die zu modifizierenden Oberflächen die Stirnflächen der Cellulose-Mikrokristallite, welche im Regelfall nur aus den Endgruppen der Cellulose-Makromoleküle bestehen. Zur Anbindung von Polymeren an diese Oberflächen wurden hierzu geeignete Methoden aufgrund folgender Überlegungen gewählt.

Eine Polymeranbindung nach Methode **C** aus Abbildung 13 führt im allgemeinen zu stark verzweigten und vernetzten Polymer-Feststoff-Strukturen, da hierbei die an den Oberflächen angebrachten Doppelbindungen mehrmals in eine wachsende Polymerkette mit einbezogen werden können. Außerdem zeigten vergleichende Untersuchungen von Nakatsuka⁵⁴ zur Copolymerisation von Styrol auf modifiziertem Calciumcarbonat, daß bei einer Initiierung der Polymerisation nach Methode **B** von der Oberfläche aus im Vergleich zum „grafting through“ (Methode **C**) insgesamt deutlich höhere Pfropfausbeuten erreicht werden können. Dieser Weg wurde daher im Zusammenhang mit dieser Arbeit nicht weiter verfolgt.

Auch entfiel die Möglichkeit einer Polymeranbindung an die Cellulose nach Weg **D**, da die vorhandenen Hydroxyl-Gruppen entlang der Cellulosemoleküle in allen denkbaren Reaktionsführungen stets einen Abbruch einer lebenden Polymerisation verursachen würden. Eine selektive Abbruchreaktion nur an den reduzierenden Endgruppen war somit ohne vorherige Derivatisierung der OH-Gruppen nicht möglich.

Aufgrund dieser Überlegungen wurden nur die Varianten **A** aus Abbildung 12 und **B** aus Abbildung 13 für eine Pfropfung in Betracht gezogen. Diese Wege werden im folgenden näher erläutert.

2.3.2 Die „grafting to“ - Methode

Generell sind für alle genannten Methoden zur Bindung von Polymeren an Feststoffoberflächen meist mehrere Reaktionsschritte nötig. Für den Fall der Ankopplung von reaktiven Polymeren auf funktionalisierte Oberflächen („grafting to“) sind daher die einzelnen Reaktionsschritte in Abbildung 14 nochmals ausführlicher dargestellt.

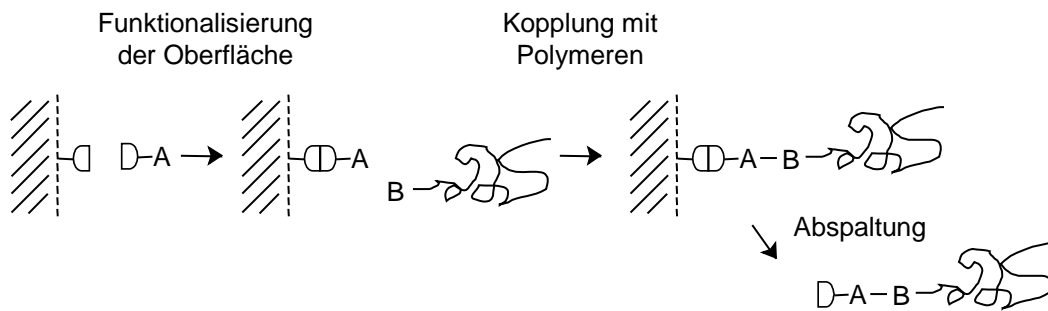


Abbildung 14: Darstellung der einzelnen Reaktionsschritte zur Bindung reaktiver Polymere und der möglichen nachträglichen Abspaltung der gebundenen Polymere

In den meisten Fällen muß dabei zunächst eine Modifizierung der Oberflächen mit niedermolekularen Substanzen erfolgen. Solche bifunktionellen Verbindungen müssen zum einen mit vorhandenen Oberflächenmolekülen reagieren können als auch zum anderen geeignete funktionelle Gruppen tragen, die sich in einem zweiten Schritt mit den Endgruppen eines Polymeren selektiv umsetzen lassen.

Sollen anschließend die kovalent gebundenen Polymeren wieder entfernt werden können (z. B. zur analytischen Bestimmung der Pflöpfabschleife), so müssen zwischen der Verbindung der Polymeren zur Oberfläche chemische Bindungen vorhanden sein, die durch spezifische Reaktionen wieder gespalten werden können. Bei dieser Abtrennung dürfen jedoch die Bindungen innerhalb der Polymeren nicht geschädigt werden. Solche sogenannten Sollbruchstellen, die hier in der Abbildung 14 beispielsweise direkt an der Oberfläche liegen, sollen eine kovalente, aber leicht spaltbare Bindung mit den Oberflächenmolekülen darstellen. Ebenso kann in manchen Fällen auch die Bindung zwischen A und B als eine solche Sollbruchstelle fungieren, wenn sich diese nachträglich wieder selektiv spalten läßt.

Solche reversiblen Bindungen können ebenso an einem anderen Bereich im Molekül zwischen dem Feststoff und dem gebundenen Polymeren vorliegen, wie zum Beispiel zwischen der Bindung von A und B, was einer Rückreaktion der Kopplung mit den reaktiven Polymeren entsprechen würde.

Kinetisch betrachtet können die Reaktionen zur Bindung der reaktiven Polymere (meist Kondensationsreaktionen) im allgemeinen in der Anfangsphase sehr schnell ablaufen, während zum Erreichen der maximalen Menge an gebundenen Polymeren meist lange Reaktionszeiten benötigt werden⁴². Offensichtlich nimmt dabei die Reaktionsgeschwindigkeit im Verlauf der Reaktion neben der sinkenden Konzentration an Edukten vor allem dadurch ab, daß schon gebundene Polymere bei zunehmender Belegungsdichte sterisch die Zugänglichkeit zur Oberfläche beeinträchtigen und eine lokale Viskositätszunahme in der Umgebung der Oberfläche bewirken (siehe Abbildung 15). Die nachfolgenden reaktiven Makromoleküle müssen zudem gegen einen Konzentrationsgradienten hin zu den noch freien Plätzen auf der Oberfläche diffundieren⁵⁵.

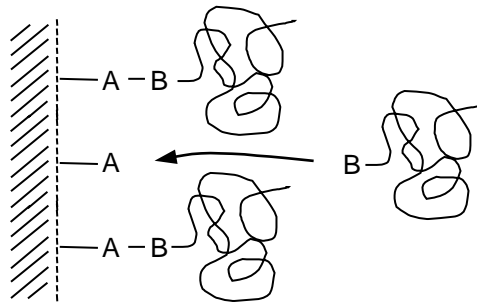


Abbildung 15: Schematische Darstellung der sterischen Hinderung durch gepfropfte Polymere auf eine nachfolgende Ankopplung von weiteren reaktiven Polymeren bei hoher Belegungsdichte

Außerdem ist dieses Verfahren auf Polymere mit relativ niedrigen Molekulargewichten beschränkt⁵⁶. Während aufgrund der Knäuelstatistik bei Molekülen mit kleineren Molmassen die Wahrscheinlichkeit einigermaßen groß ist, daß die reaktiven Gruppen von Polymer und Oberfläche in hinreichende Nähe für eine chemische Reaktion kommen, wird mit zunehmender Länge der Polymere diese Wahrscheinlichkeit immer geringer. Entsprechend wird auch die Geschwindigkeit für die Reaktionen mit den Oberflächengruppen immer langsamer.

Insgesamt betrachtet sind aber auch nach langen Reaktionszeiten die Ausbeuten dieser Oberflächenreaktionen gewöhnlich nicht sehr hoch⁴². Die Belegungsdichte ist durch das ausgeschlossene Volumen der gebundenen Polymere limitiert. Auch hier spielt unter anderem das Molekulargewicht sowie die Adsorptionsneigung und die Konformation der

gebundenen Makromoleküle eine entscheidende Rolle. Je größer der Platzbedarf, desto weniger Polymere können pro Flächeneinheit des Feststoffes gekoppelt werden.

Dabei unterscheidet sich die räumliche Anordnung der Segmente dieser Polymerketten, die an einer Stelle mit der Oberfläche kovalent gebunden sind, deutlich von der eines lediglich physikalisch adsorbierten Makromoleküls⁵⁶. Während bei physisorbierten Makromolekülen die Adsorptionseenthalpie die entscheidende Größe zur Festlegung der Konformation der Moleküle an der Oberfläche ist, wird von den Autoren für die physikalische Beschreibung der terminal gepfropften Ketten eine neue Längenskala, der Abstand der Verankerungsstellen der Moleküle, als notwendig angesehen. Demnach können zwei prinzipiell verschiedene Fälle auftreten. Wenn der Abstand der Verankerungsplätze noch viel größer als der Moleküldurchmesser in Lösung ist, vergleichbar einer niedrigen Oberflächenbelegung, liegen isolierte Polymerknäuel vor, die je nach Adsorptionseenthalpie des Polymeren in Relation zu der des Lösungsmittels mehr oder weniger stark an der Oberfläche adsorbiert sind (siehe Abbildung 16). De Gennes⁵⁷ hat hierfür die Begriffe der „Pilz“-Konformation bei einer geringen und „Pfannkuchen“-Konformation bei einer hohen Adsorptionsneigung der Polymerelemente zur Oberfläche eingeführt. Weiterhin sind in der Abbildung mögliche Verteilungskurven der Volumenanteile der Polymersegmente jeweilig in Abhängigkeit vom Abstand zur Oberfläche dargestellt, wie sie von Fleer et al.⁵⁸ aus theoretischen und experimentellen Untersuchungen abgeleitet wurden.

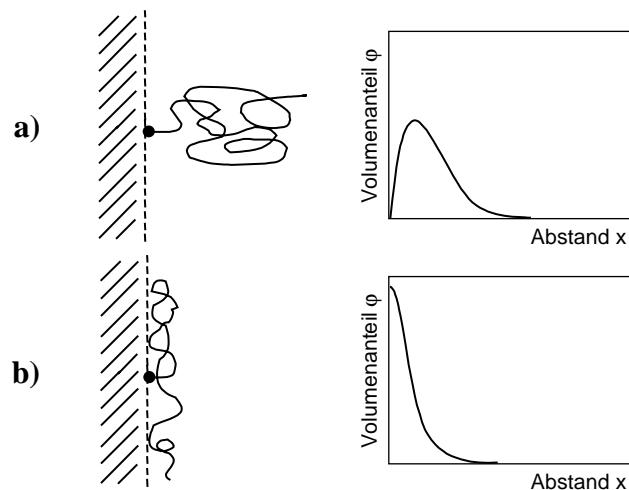


Abbildung 16: Modell nach R  he⁵⁶ für Konformationen von terminal gebundenen Polymerketten bei großem Abstand der Verankerungsstellen und entsprechende Verteilungen der Volumenanteile der Polymersegmente⁵⁸
a) „Pilz“-Konformation, b) „Pfannkuchen“-Konformation

Eine grundsätzlich andere Sachlage ergibt sich, wenn der Abstand der immobilisierten Ketten kleiner ist als der Raumbedarf der Moleküle, was bei zunehmender Belegungsdichte der Fall sein wird. Dabei kann es zur Überlappung der Polymerknäuel kommen, die dann bewirkt, daß eine erhöhte Konzentration von Segmenten der Polymerkette im Bereich der Oberfläche im Vergleich zu deren Konzentration in der Lösung vorliegt. Dieser Konzentrationsgradient führt zu einer Vorzugsrichtung der Diffusion der Kettensegmente weg von der Oberfläche und somit zu einer senkrechten Streckung der Makromoleküle in die Lösung. Derartig gebundene Polymere werden als „Polymer-Bürsten“ bezeichnet und zeigen in der Regel einen in Abbildung 17 dargestellten parabolischen Verlauf der Volumenanteile der Polymersegmente mit zunehmendem Abstand zur Oberfläche.

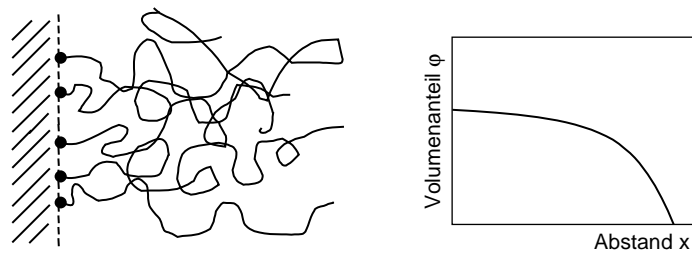


Abbildung 17: Modell nach R  he⁵⁶ für die Konformation von terminal gebundenen Polymerketten bei geringem Abstand der Verankerungsstellen und entsprechende Verteilung der Volumenanteile der Polymersegmente⁵⁸ (sogenannte „Polymer-Bürsten“)

Anhand dieser theoretischen Betrachtungen müssen demnach bei der „grafting to“-Methode im allgemeinen höhere Umsätze erreicht werden können, wenn reaktive Polymere verwendet werden, die eine geringe Adsorptionsneigung zur Feststoffoberfläche besitzen. Insbesondere bei noch niedriger Belegungsichte würde dabei die Reaktion im geringeren Maß durch die sterische Hinderung der schon gepfropften Polymere beeinträchtigt werden, wenn diese in „Pilz“-Konformation vorliegen.

2.3.3 Die „grafting from“- Methode

Als zweite mögliche Variante zur Oberflächenbindung von Polymeren wird im folgenden die Copolymerisation, initiiert durch immobilisierte Starter, genauer diskutiert. Die im einzelnen dazu benötigten Reaktionsschritte sind in Abbildung 18 schematisch gezeigt.

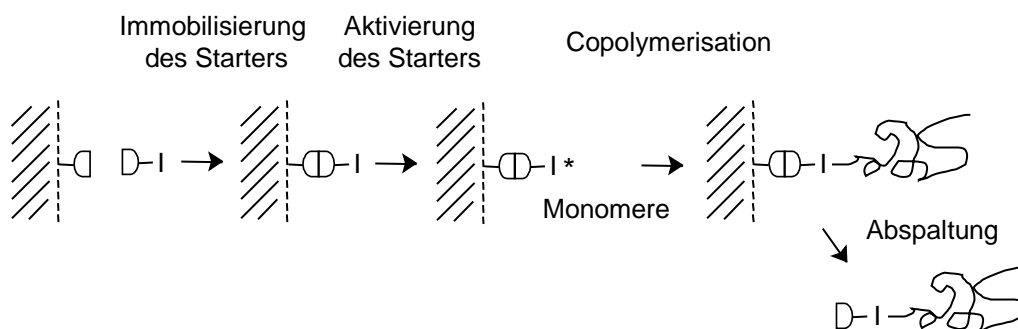


Abbildung 18: Darstellung der einzelnen Reaktionsschritte zur Initiierung einer Polymerisationsreaktion von einer Oberfläche aus und der möglichen nachträglichen Abspaltung der gebundenen Polymere

Nach der Immobilisierung der Starter, die hierzu oberflächenspezifische reaktive Gruppen tragen müssen, kann nach deren Aktivierung eine Copolymerisation mit den Monomeren von der Feststoffoberfläche aus ablaufen. Solche Aktivierungsschritte können dabei eine Abspaltung von Schutzgruppen oder eine Umsetzung von Doppelbindungen beispielsweise mit Phenylmagnesiumbromid⁵⁹ sein. Sollen anschließend die kovalent gebundenen Polymere wieder abgespalten werden können, so müssen wiederum reversible Bindungsstellen vorhanden sein (vergleiche Kapitel 2.3.2). Diese können hierbei zum Beispiel innerhalb der Startermoleküle oder zwischen der Oberfläche und dem gebundenen Initiator vorliegen, wie es in der Abbildung 18 angedeutet ist.

Für den gesamten Prozeß müssen jedoch die hier aufgeführten einzelnen Schritte nicht generell nacheinander ausgeführt werden. Bei der Initiierung einer radikalischen Copolymerisation erfolgt zum Beispiel die Aktivierung des Radikalstarters und die anschließende Polymerisationsreaktion in einem Schritt. Dabei kommt es jedoch in den meisten Fällen durch den Zerfall des Initiators auch zur Bildung von freien Radikalen. Diese führen dann zu einer parallel verlaufenden Homopolymerisation.

Der kinetische Ablauf einer solchen heterogen initiierten Radikalreaktion wurde von Laible und Hamann⁶⁰ am Beispiel einer Styrolpolymerisation diskutiert. Diese wurde durch Phenylradikale gestartet, welche auf einer Siliciumdioxid-Oberfläche gebunden waren. Demnach verlaufen sowohl die Hetero- als auch die Homopolymerisation zu Beginn der Reaktion entsprechend dem allgemeinen Wurzelgesetz für radikalische Polymerisationen nach dem folgenden Geschwindigkeitsgesetz:

$$v = k_p \cdot \left(\frac{k_d \cdot f}{k_t} \right)^{0,5} \cdot [M] \cdot [I]^{0,5} \quad (1)$$

- v = Polymerisationsgeschwindigkeit
- k_p, k_d, k_t = Geschwindigkeitskonstanten für Wachstum, Start und Kettenabbruch
- f = Effektivitätsfaktor
- $[M], [I]$ = Konzentration der Monomere und des Initiators

Dabei können im allgemeinen nicht alle durch den Zerfall des Initiators gebildeten Radikale nach Gleichung (2) auch eine Polymerisation starten.



Die als Nebenreaktion vorwiegend stattfindenden Rekombinationen der Radikale werden daher in der Gleichung (1) durch den Effektivitätsfaktor berücksichtigt. Infolge des sogenannten Käfig-Effekts⁶¹, bei dem Lösungsmittelmoleküle die Diffusion der direkt gebildeten Radikale behindern, werden solche Rekombinationen zusätzlich begünstigt. So liegt dieser Effektivitätsfaktor bei einer gewöhnlichen Homopolymerisation beispielsweise bei etwa 0,5 für den homolytischen Zerfall von Azonitril-Verbindungen⁶².

Bei langen Reaktionszeiten gehorcht die Kinetik der Heterogenpolymerisation jedoch deutlich nicht mehr den Gesetzen einer üblichen Homopolymerisation. Die Pfpfreaktion wird heterogen initiiert und verläuft weiter an der Oberfläche. Zur Initiierung der Homopolymerisation muß das freie primäre Radikal zunächst von der Oberfläche desorbieren und anschließend in die flüssige Phase eindiffundieren. Obwohl noch viele unverbrauchte Monomermoleküle vorhanden sein können, erreicht die durch die Pfpfung an der Oberfläche gebundene Anzahl an Polymeren einen Endwert, während die Homopolymerbildung verlangsamt weiterlaufen kann. Dies ist möglich, da der freie Zugang der Monomermoleküle zur Oberfläche immer mehr durch die Bildung der gepfropften Makromoleküle gehindert wird und somit die lokale Konzentration der Monomere an der Oberfläche stetig gegen null abnimmt. Gelingt es jedoch einem freien Initiatorradikal, durch die gebundenen Polymere in die flüssige Phase zu diffundieren, kann dieses eine ganze Homopolymerkette erzeugen.

Durch die Konzentrationsabnahme der Monomeren und die steigende Viskosität in der Nähe der Oberflächen häufen sich gleichzeitig auch die Rekombinationsreaktionen der immobilisierten Radikale. Im Vergleich zur homogenen Polymerisation, bei der erst bei hohen Monomerumsätzen der Effektivitätsfaktor durch die zunehmende Viskosität des Reaktionsmediums deutlich kleiner wird, kann hierbei die Anzahl der wirksamen Initiatorradikale und somit der Effektivitätsfaktor schon nach relativ kurzer Zeit sehr stark abnehmen⁶³, so daß nach Gleichung (1) eine heterogen initiierte Polymerisation auch aus diesem Grund nur insgesamt verlangsamt ablaufen wird.

Der Vorteil dieser Methode im Vergleich zum „grafting to“ mit reaktiven Polymeren liegt jedoch darin, daß durch eine gezielte Einstellung der Reaktionsbedingungen neben der Pfpfausbeute auch das Molekulargewicht der gebundenen Polymere durch einfache Weise gesteuert werden kann, da eine Abhängigkeit der Molmasse von Temperatur, Zeit und Konzentration der Initiatoren bzw. der Monomeren besteht⁶⁰. Durch das Wachstum

der Polymerkette von der Oberfläche aus spielt demnach auch das Molekulargewicht der gebundenen Polymere nur eine geringe Rolle bei der fortschreitenden Polymerisationsreaktion, so daß hierbei Polymere mit deutlich größeren Polymerisationsgraden an die Oberfläche gebunden werden können. Die Vielzahl an vorhandenen Monomeren ermöglicht zudem eine große Variationsbreite bei der Auswahl der gepfropften Polymere. So konnten beispielsweise wasserlösliche und unpolare Polymere, Polymere mit reaktiven oder vernetzenden Seitengruppen bzw. farbstoff-tragende Polymere und Polyelektrolyte an Feststoffoberflächen angebracht werden⁵⁵.

Allerdings führt insbesondere bei einer radikalischen Polymerisation nur ein sehr kleiner Anteil der immobilisierten Radikalstarter letztendlich zur Bindung von Polymeren, so daß nur ein geringer Umsatz bezogen auf die ursprünglich vorhandenen Initiator-moleküle erreicht wird. Durch die hohen Molmassen der Pfropfpoly-mere kann jedoch der Pfropfgehalt (Gewicht Polymer pro Gewicht Feststoff) deutlich höher sein, verglichen mit der direkten Ankopplung reaktiver Polymere.

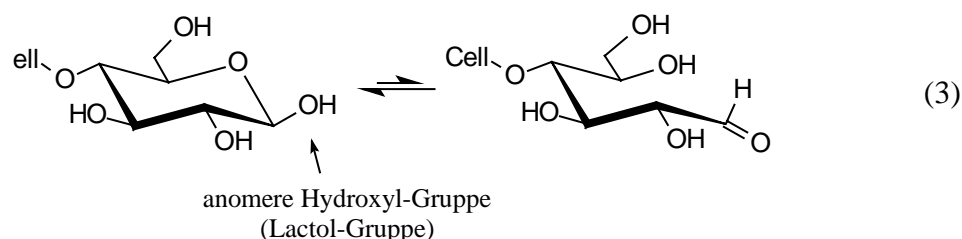
2.4 Ansatzpunkte für eine selektive Reaktion an den reduzierenden Endgruppen von Cellulosekristalliten

Nach der Darstellung der theoretischen Grundlagen zur Bindung von Polymeren an Feststoffoberflächen werden in diesem Kapitel entsprechend der Zielstellung dieser Arbeit die Voraussetzungen erläutert, die zu einer Polymeranbindung an die Stirnflächen der Cellulosekristallite führen können. Demnach müssen für die topochemische Modifizierung geeignete funktionelle Gruppen auf der Oberfläche vorhanden sein, die im Fall der Cellulosekristallite theoretisch vorwiegend aus den reduzierenden und nicht-reduzierenden Endgruppen der Cellulosemoleküle bestehen.

Da sich die nicht-reduzierenden Endgruppen überhaupt nicht und die reduzierenden nur im geringen Maße für eine direkte selektive Umsetzung mit reaktiven Polymeren eignen, müssen zuerst durch selektive Reaktionen Gruppen an das Substrat gebunden werden, die sich für eine Polymeranbindung eignen. Dabei sollte es möglich sein, aktivere funktionelle Gruppen terminal an die Cellulose anzubringen.

Aus der Zuckerchemie ist bekannt, daß Aldosen, obwohl sie fast ausschließlich in Halb-acetalform vorliegen (Glukose zu 99,9 %), sich gegenüber den meisten Aldehyd-reagenzien so verhalten, als ob sie freie Aldehyde wären. Dementsprechend lassen sich

auch die reduzierenden Endgruppen von Oligosacchariden und von Polysacchariden mit geeigneten Reagenzien umsetzen⁶⁴. Dies ist möglich, da die cyclische Halbacetalform mit der anomeren Hydroxylgruppe (auch Lactol-Gruppe genannt) im Gleichgewicht zur freien Aldehydgruppe der offenkettigen Form steht. In Gleichung (3) wird dieses bestehende Gleichgewicht am Beispiel des Kettenendes eines Cellulosemoleküls veranschaulicht.



Zu solchen selektiven Umsetzungen der reduzierenden Halbacetal-Gruppen von Mono- und Oligosacchariden gibt es in der Literatur seit Jahren zahlreiche Veröffentlichungen. Die Reaktionen wurden dabei meist in Lösung und teilweise nach Schutz der vorhandenen Hydroxylgruppen durchgeführt. Auch wurden in letzter Zeit einige Arbeiten zur Umsetzung der Endgruppen von gelösten Cellulosederivaten veröffentlicht (siehe Kapitel 2.4.2).

Hingegen wurden Reaktionen an den reduzierenden Endgruppen von heterogenen Cellulosesystemen bislang kaum dokumentiert. Die Arbeiten mit Cellulosefaserstoffen bezogen sich dabei auf die selektive Oxidation und auf die Analyse der Endgruppen durch Einführung analytisch nachweisbarer Substanzen. Über eine gezielte Synthese neuer Cellulosederivate auf diesem Weg ist in der Literatur kaum etwas beschrieben.

Im folgenden werden exemplarisch einige Arbeiten aus der Literatur vorgestellt, die die Thematik dieser selektiven Umsetzungen an reduzierenden Endgruppen veranschaulichen sollen.

2.4.1 Selektive Reaktionen an den Endgruppen von Mono- und Oligosacchariden

Nicht nur seitdem bekannt ist, daß Glycoproteine, Glycolipide und Glycophosphorlipide Bestandteile biologischer Membranen sind, wurden große Anstrengungen unternommen, Kohlenhydrate, insbesondere Oligosaccharide, durch gezielte Synthesen mit höhermolekularen Substanzen an den reduzierenden Aldehydgruppen kovalent zu verknüpfen. Dazu wurde neben der klassischen Königs-Knorr-Methode auch eine Reihe von alter-

nativen Synthesewegen angewendet^{65, 66}. So untersuchten Pfannemüller und Mitarbeiter eine terminale Ankopplung von acetylierten Oligosacchariden über 1-Bromzucker⁶⁷ bzw. über 1,2-Orthoester⁶⁸ an die Seitengruppen von Amylose- und Cellulosederivaten, um auf diese Weise verzweigte Polysaccharide zu erhalten. Wegen der Polyfunktionalität der Kohlenhydrate mußte bei diesen Reaktionen jedoch stets von geschützten Zuckerderivaten ausgegangen werden, deren Schutzgruppen nach der Umsetzung der Endgruppen wieder entfernt werden konnten.

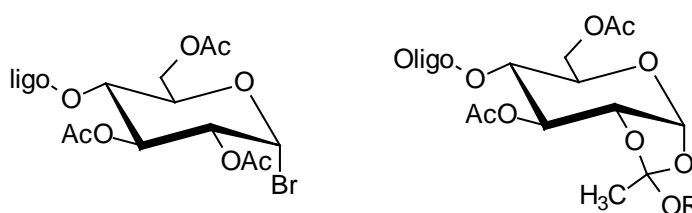


Abbildung 19: Beispiel für 1-Bromzucker⁶⁷ und 1,2-Orthoester⁶⁸ acetylierter Oligosaccharide

Eine struktureinheitliche Synthese einfacher Alkylglycoside bestehend aus einem Zuckerrest und einem einfachem Fettalkohol konnte hingegen auch ohne vorherigen Schutz der Hydroxylgruppen durch direkte anomere O-Alkylierung von Zuckern mit langkettigen reaktiven Alkylierungsmitteln am anomeren Kohlenstoff erreicht werden⁶⁹. Diese Alkylglycoside haben vor allem im Bereich der nichtionischen Tenside großes Interesse erlangt. Auch konnten in ähnlicher Weise N-Alkylglycosylamine direkt aus aliphatischen Aminoverbindungen hergestellt werden^{70, 71} (Abbildung 20).

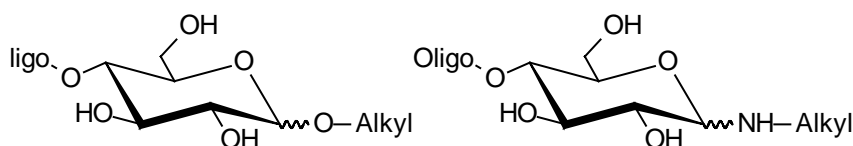


Abbildung 20: Oligomere Alkylglycoside⁶⁹ und N-Alkylglycosylamine⁷⁰

Eine weitere Möglichkeit zur Umsetzung ungeschützter Saccharide besteht darin, daß die reduzierenden Aldehydgruppen durch reduktive Aminierung mit Ammoniak in Anwesenheit von Wasserstoff in eine Aminogruppe überführt werden, die anschließend wesentlich leichter selektiv zur Reaktion gebracht werden können^{72, 73}. Durch selektive Oxidation der Aldehydgruppe zur Carbonsäure wurde ebenfalls einer Erhöhung der Reaktivität an der Endgruppe der Kohlenhydrate erreicht⁷⁴ (Abbildung 21).

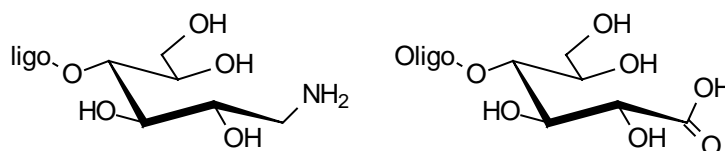


Abbildung 21: Oligosaccharide nach reduktiver Aminierung⁷³ bzw. nach selektiver Oxidation⁷⁴

Jedoch ließen sich auch ohne vorherige Aktivierung Mono- und Oligosaccharide mit makromolekularen Verbindungen selektiv umsetzen. So konnten die reduzierenden Endgruppen direkt über Hydrazonbindungen an verschiedene synthetische und natürliche Polymere (z. B. Polyacrylsäure, Carboxymethylamylose und -cellulose) gekoppelt werden. Dazu war es notwendig, die Polymere zuvor mit Säurehydrazid-Seitengruppen zu modifizieren^{64, 75} (Abbildung 22).

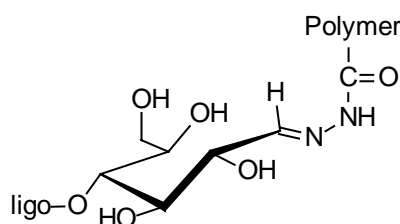


Abbildung 22: Verzweigte Polymere durch Kopplung von Oligosacchariden über Hydrazonbindungen an Hydrazid-Seitengruppen⁶⁴

Ein Nachteil dieser Methode, besonders im Hinblick auf die von den Autoren beabsichtigte enzymatische Kettenverlängerung der gekoppelten Saccharid-Seitenketten, war für sie jedoch die Hydrolyseempfindlichkeit der Hydrazonbindungen im sauren Milieu. Daher wurde ein weiteres Verfahren zur terminalen Einführung von Oligosacchariden an Polymere untersucht. Nach selektiver Oxidation der endständigen Aldehydgruppen wurden hierfür zunächst verschiedene aliphatische Diamine über säurestabilere Amidbindungen an die entstandenen terminalen Carboxylgruppen der Oligosaccharide angebracht⁷⁶. Somit war es möglich, die freien Aminogruppen direkt an carboxylgruppentragende Polymere (z. B. Polyacrylsäuren oder Carboxymethylcellulosen) ebenfalls über Amidbindungen anzukoppeln⁷⁷ (Abbildung 23, links). Des weiteren konnten die selektiv oxidierten Oligosaccharide auch direkt an Polymere mit freien primären Aminogruppen (wie z. B. Polyaminoethylen oder 2-Amino-2-desoxycellulose) gebunden werden (Abbildung 23, rechts).

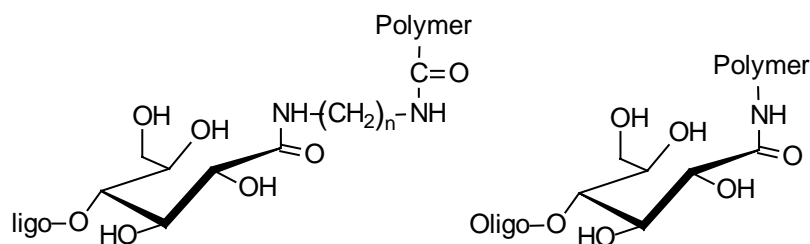


Abbildung 23: Verzweigte Polymere durch Kopplung von modifizierten Oligosacchariden über Amidbindungen⁷⁷

Nach einem ähnlichen Prinzip wurden von Kobayashi et al.⁷⁸ selektiv oxidierte Oligosaccharide mit p-Vinylbenzylamin unter Amidbildung umgesetzt. Anschließend konnten diese mit Doppelbindungen endfunktionalisierten Oligosaccharide mit Radikalstartern in Lösung zur Polymerisation gebracht werden (Abbildung 24).

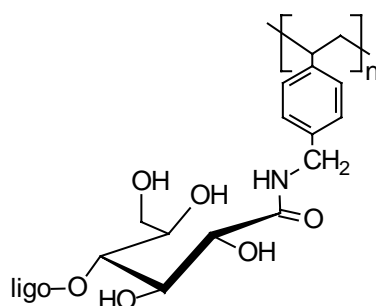


Abbildung 24: Polystyrol-Derivate hergestellt aus oligosaccharidhaltigen Styrolmonomeren⁷⁸

2.4.2 Selektive Reaktionen an den Endgruppen von gelösten Cellulosederivaten

Konventionelle Derivatisierungen von Cellulosefaserstoffen werden in der Regel in polymeranalogen Umsetzungen an den Hydroxylgruppen durchgeführt. Die Derivatisierung der Cellulose soll meist dazu dienen, ein wasser- oder organolösliches Polymer mit den verschiedensten Eigenschaften zu erhalten. Diese Eigenschaften werden nicht nur durch die Art und Kombination der Substituenten und den Polymerisationsgrad, sondern unter anderem auch durch den Substitutionsgrad und die regioselektive Verteilung der funktionellen Gruppen im Anhydroglucosering bzw. entlang der Polymerkette gesteuert⁷⁹. Als technisch wichtig sind in erster Linie die Celluloseester (Celluloseacetate, Cellulosenitrate), die Celluloseether (Carboxymethyl-, Methyl- und Hydroxyethyl-

cellulosen), und die Cellulosexanthogenate (Viskose) zur Herstellung von Regenerat-cellulose zu nennen.

Ausgehend von solchen Cellulosederivaten wurde neuerdings auch eine Reihe von Reaktionen der Endgruppen dieser Polymere beschrieben, um auf diese Weise lineare Cellulose-Blockcopolymere synthetisieren zu können. Dabei wurde prinzipiell so vorgegangen, daß zunächst Cellulosederivate mit reaktiven Endgruppen hergestellt werden mußten, an die anschließend meist synthetische Prepolymere kovalent gebunden werden konnten.

Eine Methode zur Herstellung solcher Celluloseprepolymere entwickelten Mezger und Cantow⁸⁰. Durch partielle hydrolytische Spaltung von Cellulosesternestern mit Halogenwasserstoffsäuren entstanden endständig halogenierte Cellulosederivate, die durch selektive Hydrolyse weiter zu monohydroxy-terminierten Celluloseestern umgesetzt werden konnten. Die nachfolgende Kopplung mit Diisocyanaten führte zur Bildung von Triblockcopolymeren. Dabei gelang es de Oliveira et al.⁸¹ durch eine Weiterentwicklung dieser Methode, solche endterminierten Celluloseester auch mit verschiedenen Molekulargewichten herzustellen.

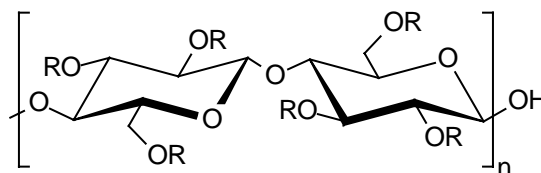


Abbildung 25: Monohydroxy-terminierte Celluloseester als Prepolymer für die Herstellung von Blockcopolymeren^{80, 81}

Ein Beispiel zur Kombination zweier Holzkomponenten, Cellulose und Lignin, für die Herstellung solcher Blockcopolymeren wurde von Glasser et al.^{82, 83} beschrieben. Ausgehend von monohydroxy-terminierten Cellulosesternestern und Cellulosesternestern wurden die Hydroxyl-Endgruppen mit Toluoldiisocyanat so umgesetzt, daß isocyanat-terminierte Celluloseester entstanden. Die Bildung der Blockcopolymere erfolgte durch Reaktion mit Hydroxypropyl-Lignin, welches zuvor durch eine Umsetzung von Lignin mit Propylenoxid synthetisiert wurde.

2.4.3 Selektive Reaktionen an den Endgruppen heterogener Cellulosefaserstoffe

Natürlich müssen Reaktionen mit Cellulosefaserstoffen durchaus nicht zwangsläufig auch zu einer Auflösung der heterogenen Faserstruktur führen. Zahlreiche Untersuchungen befaßten sich beispielsweise mit der Umsetzung der Hydroxylgruppen an den Oberflächen von Cellulosefasern, um dadurch bestimmte Oberflächeneigenschaften des Fasermaterials einstellen zu können, ohne die ursprünglichen Fasereigenschaften ernsthaft zu beeinflussen. Bezogen auf die Gesamtzahl der cellulosischen Hydroxylgruppen durften bei diesen topochemischen Umsetzungen meist nur sehr geringe Substitutionsgrade erreicht werden.

Neben einer Reihe von Derivatisierungen mit niedermolekularen Verbindungen wurden in der Literatur insbesondere für den Bereich der Papiererzeugung auch einige Verfahren zur Herstellung von Pfropfcopolymeren der Cellulosefasern mit synthetischen Polymeren beschrieben^{50, 84}. Das vorwiegende Ziel dieser Arbeiten war es, sowohl den Papierherstellungsprozeß als auch die Papiereigenschaften zu optimieren.

Auch mikrokristalline Cellulosen konnten durch topochemische Reaktionen modifiziert werden⁸⁵. Durch Umsetzungen der Hydroxylgruppen mit verschiedenen Säurechloriden (Butyryl-, Stearyl-, Benzoyl-, Adamantoylchlorid etc.) wurde eine Reihe von niedrig substituierten Celluloseestern hergestellt. Dabei nahm zwar nach den Reaktionen die Kristallinität der Produkte je nach Substitutionsgrad geringfügig ab, jedoch blieb in allen Fällen das hohe Kristallinitätsniveau der mikrokristallinen Cellulosen erhalten. Es wurde daher davon ausgegangen, daß die Reaktionen nur an den äußeren zugänglichen Oberflächenmolekülen der Cellulosepartikel stattfanden.

Wie erwähnt, gibt es auch einige Literaturhinweise zur selektiven Umsetzung der reduzierenden Endgruppen von heterogenen Cellulosefaserstoffen. So wurde erstmals von Geiger⁸⁶ die Bildung von Hydrazonen durch direkte Umsetzung von Hydrocellulosen mit Hydrazinderivaten beschrieben (Abbildung 26, links). Entsprechende Reaktionen konnten auch mit Hydroxylamin unter Bildung von Oximen durchgeführt werden⁸⁷ (Abbildung 26, rechts). Das Ziel beider Untersuchungen war es, durch eine nachfolgende quantitative Analyse der eingeführten Verbindungen die Anzahl der reduzierenden Endgruppen in den Cellulosefasern bestimmen zu können.

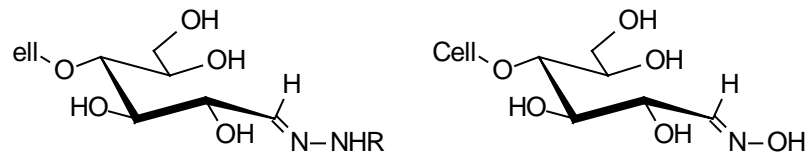


Abbildung 26: Cellulose nach Umsetzung mit Hydrazinderivaten⁸⁶ (Hydrazone) bzw. mit Hydroxylamin⁸⁷ (Oxime) zur quantitativen Endgruppenbestimmung

In Anlehnung an die selektive Oxidation der halbacetalischen Endgruppen von Mono- und Oligosacchariden wurden von mehreren Autoren Untersuchungen veröffentlicht, bei denen diese Oxidationsmethoden auf die reduzierenden Endgruppen der Cellulosemoleküle in Holzfaserstoffen übertragen wurden^{88, 89, 90}. Diese sollten somit gegen einen im alkalischen Milieu auftretenden Kettenabbau der Cellulose vom reduzierenden Ende her geschützt werden. Aufgrund dieser sogenannten Peeling-Reaktion (vergleiche Kapitel 2.2) war es während des alkalischen Holzaufschlusses immer wieder zur Verringerung der Ausbeute bei dem Herstellungsprozeß von Kraftzellstoff gekommen. Durch die Oxidation der reduzierenden Endgruppen konnte ein Kettenabbau teilweise verhindert werden (Abbildung 27).

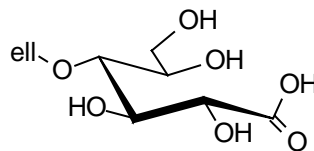


Abbildung 27: Selektiv am reduzierenden Ende oxidierte Cellulose zum Schutz gegen einen hydrolytischen Kettenabbau⁸⁸⁻⁹⁰

3 Herstellung und Charakterisierung der verwendeten mikrokristallinen Cellulosen

Für die Untersuchungen zur heterogenen Modifizierung der reduzierenden Endgruppen von mikrokristallinen Cellulosen wurden in dieser Arbeit die im gesamten Schwerpunktprogramm der Deutschen Forschungsgemeinschaft einheitlich ausgewählten Substrate verwendet. Dies war zum einen die kommerziell erhältliche mikrokristalline Cellulose Avicel® PH-101 der Firma Fluka. Als weiteres Ausgangsmaterial dienten never-dried Baumwollinters der Firma Buckeye, die vor ihrem Einsatz zum level-off DP partiell hydrolysiert werden mußten.

Bei dem aus Nadelholz-Zellstoffen hergestellten Avicel® PH-101 handelte es sich um ein schon sehr gut charakterisiertes mikrokristallines Cellulosematerial, dessen Eigenschaften in der Arbeit von Baehr²⁹ zusammengefaßt wurden. Einige dieser Daten sind in Tabelle 1 aufgeführt.

*Tabelle 1: Charakteristische Daten der mikrokristallinen Cellulose Avicel® PH-101*²⁹

Avicel® PH-101	
mittlere Teilchengröße / μm	ca. 50
Hohlraumanteil / %	0,2-0,5
mittlerer Polymerisationsgrad (viskosimetrisch: DP_η)	170-300
mittlerer Polymerisationsgrad (gelpermeations chromatographisch: DP_w)	ca. 280
Molekulargewicht / g mol^{-1}	25 000-50 000
Länge der Mikrokristallite / nm	75-160
Kristallinität / %	65-85

Dabei unterschieden sich einige dieser Werte aus den zitierten und den dort durchgeführten Untersuchungen teilweise sehr deutlich, was vorwiegend auf die Art der jeweiligen unterschiedlichen Meßmethoden zurückgeführt wurde. Die im Zusammenhang mit dieser Arbeit relevanten Analysen wurden daher wiederholt durchgeführt, um zumindest vergleichbare Ergebnisse der verwendeten Ausgangssubstanzen zu erhalten.

Dazu wurde zunächst auch bei den Baumwollinters die mikrokristalline Cellulose (LinMC) durch partielle Hydrolyse isoliert. Die Durchführung erfolgte in Anlehnung an eine Vorschrift von Battista²⁷ mit verdünnter Salzsäure bei 105 °C, wobei der Ausgangs-

polymerisationsgrad der Buckeye Linters von 1.340 durch die Säurebehandlung auf den sogenannten „level-off“ DP verkürzt wurde (vergleiche Kapitel 2.2.1). Nach der Hydrolyse resultierte hierbei ein mittlerer Polymerisationsgrad von 170, aus dem sich durch Multiplikation mit der Molmasse einer Anhydroglucoseeinheit (162,14 g/mol) ein Molekulargewicht von etwa 27.600 g/mol und eine Länge der Mikrokristallite von 90 nm (DP multipliziert mit der Monomerlänge von 0,515 nm) berechnen ließ. Parallel dazu lag bei den hier durchgeführten Untersuchungen der Polymerisationsgrad von Avicel® PH-101 bei 215, entsprechend der Molmasse von 34.900 g/mol und einer Länge der Mikrokristallite von 110 nm.

Die Bestimmung des Polymerisationsgrads erfolgte dabei nach einer Zellcheming-Vorschrift⁹¹ durch viskosimetrische Untersuchungen der in Eisen(III)-Weinsäure-Natrium-Komplex (EWNN) gelösten Proben. Aus den daraus resultierenden Grenzviskositätszahlen $[\eta]$ (Einheit: ml/g) konnte nach der Staudinger-Mark-Houwink-Gleichung (4) der DP_n mit den Konstanten $a = 0,755$ und $K = 2,837$ ml/g (Stoll⁹²) berechnet werden.

$$[\eta] = K \cdot DP_n^a \quad (4)$$

Zur weiteren chemischen Charakterisierung der mikrokristallinen Cellulosen wurden verschiedene kolorimetrische Analysenmethoden angewendet, mit denen jeweils selektiv der Gehalt bestimmter funktioneller Gruppen nachgewiesen werden konnte.

Mit der sogenannten indirekten Methylenblau-Methode^{93, 94} wurde der Gehalt an sauren Gruppen bestimmt, der einerseits als ein Maß für die Reinheit der Cellulosen angesehen wurde, da entsprechende funktionelle Gruppen nur bei eventuell vorhandenen Verunreinigungen wie zum Beispiel Hemicellulosen beziehungsweise bei möglichen oxidativen Reaktionen an den Cellulosemolekülen während der Herstellungsprozesse vorliegen konnten. Andererseits war es durch diese Methode möglich, an die Cellulose eingeführte Verbindungen mit freien sauren Gruppen zur Umsatzbestimmung quantitativ nachzuweisen.

Das Prinzip dieser Methode beruht auf einer Ionenaustauschreaktion zwischen den an den sauren Gruppen vorliegenden Gegenionen und den kationischen Methylenblau-Ionen (Abbildung 28), die im großen Überschuß zugesetzt werden und dabei die farblosen Gegenionen verdrängen. Dadurch kommt es zu einer Verarmung der Farbstoffionen-

Konzentration in der Lösung, die kolorimetrisch bestimmt werden kann. Voraussetzung für eine quantitative Bestimmung der sauren Gruppen ist, daß diese möglichst in Form von verseiften und dissoziierten Anionen (z. B. Carboxylat- oder Sulfonationen) vorliegen und daß das Austauschgleichgewicht weitgehend zur Seite der Ionenbindung mit Metylenblau verschoben ist. Die Austauschreaktionen werden daher in boratgepufferten Lösungen bei pH 8,5 durchgeführt.

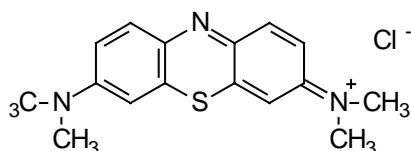
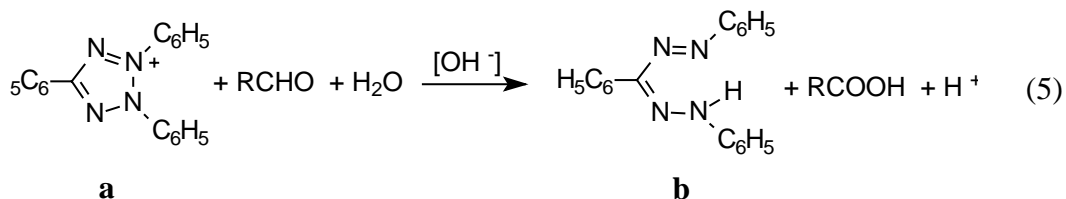


Abbildung 28: Metylenblauchlorid zur Bestimmung der sauren Gruppen

Weiterhin erfolgte eine Bestimmung der Anzahl an endständigen Halbacetalgruppen in den mikrokristallinen Cellulosen nach der Formazan-Methode⁹⁵ durch Analyse von reduzierenden Gruppen, welche bei Abwesenheit von Fremdsubstanzen und bei nicht geschädigten Cellulosemolekülen nur an dem reduzierenden Kettenende vorliegen sollten.

Es handelt sich hierbei um eine Methode, die auf der Bildung eines roten Farbstoffes, dem 1,2,3-Triphenylformazan (Formazan), beruht, der durch die Oxidation der zu analysierenden Aldehydgruppen aus dem farblosen 2,3,5-Triphenyltetrazoliumchlorid (TTC) entsteht und anschließend kolorimetrisch quantifiziert werden kann. Solche Tetrazoliumsalze finden vor allem als Reduktionsindikatoren für biochemische Prozesse zunehmend an Bedeutung, wobei die Reaktionen oft unter neutralen Bedingungen ablaufen können. Da Zucker und entsprechende Polysaccharide jedoch erst bei pH-Werten über 9 auf Tetrazoliumsalze reduzierend wirken, werden die Nachweisreaktionen zur Endgruppenbestimmung von Cellulosen in 0,1 n Kalilauge bei 90 °C durchgeführt. Dabei geht TTC (**a**) nach Gleichung (5) durch Reduktion in das rote Formazan (**b**) über. Anschließend wird aus den Proben der Farbstoff mit Methanol herausgelöst, da durch das Methanol neben dem guten Lösevermögen auch eine gewisse Haltbarkeit der Farbstofflösung gewährleistet ist. In Wasser und in anderen Lösungsmitteln erfolgt hingegen relativ schnell eine Zersetzung des Formazans, so daß die Lösung vor der Analyse ausbleichen kann.



Aus der Analyse nach diesen Methoden ergaben sich für Avicel[®] PH-101 (Avi) und den zum „level-off“ DP hydrolysierten mikrokristallinen Linters (LinMC) die in Tabelle 2 dargestellten Ergebnisse, die hier jeweils in Millimol der entsprechenden Gruppe pro Kilogramm Cellulose angegeben sind.

Tabelle 2: Vergleich der verwendeten mikrokristallinen Cellulosen

mikrokristalline Cellulose	saure Gruppen / mmol kg ⁻¹	reduzierende Gruppen / mmol kg ⁻¹	DP _n (berechnet aus red. Gruppen)	[η] / ml g ⁻¹	DP _n (berechnet aus GVZ)
Avicel [®] PH-101 (Avi)	14,7	73,9	85	164	215
Buckeye Linters teilhydrolysiert (LinMC)	3,6	64,3	100	136	170

Unter der Annahme, daß die reduzierenden Gruppen nur an den Endgruppen der Cellulosemoleküle vorlagen, konnte zusätzlich aus deren Gehalt der mittlerer Polymerisationsgrad DP_n (Zahlenmittelwert) berechnet werden.

In Übereinstimmung zu den in Kapitel 2.2.2 beschriebenen Vorteilen der Baumwolllinters gegenüber den aus Holzzellstoffen hergestellten Cellulosen zeigten auch diese Untersuchungen, daß die mikrokristallinen Linters insbesondere durch ihre chemische Reinheit sich für Modifizierungsreaktionen besser eignen sollten. Dies ging zum einen daraus hervor, daß bei Avicel[®] PH-101 ein deutlich höherer Gehalt an Fremdgruppen (saure Gruppen) festgestellt wurde. Auch die mittleren Polymerisationsgrade, berechnet aus der Anzahl der reduzierenden Gruppen und aus den Grenzviskositätszahlen, stimmten bei Linters besser überein, wobei auch hier eine recht deutliche Differenz auftrat. Dabei muß allerdings berücksichtigt werden, daß der Zahlenmittelwert (DP_n) immer etwas niedriger liegt als der Mittelwert (DP_η), der sich bei Viskositätsmessungen aus der Grenzviskositätszahl [η] ergibt. Es konnte somit davon ausgegangen werden, daß es sich bei

den gefundenen reduzierenden Gruppen der mikrokristallinen Linters größtenteils um die endständigen Halbacetalgruppen der Cellulosemoleküle handelte.

Anhand von mikroskopischen Untersuchungen wurden auch die in Kapitel 2.2.2 beschriebenen morphologischen Unterschiede beider Ausgangsmaterialien ersichtlich (siehe Abbildung 29). Die einheitliche faserförmige Struktur der Partikel mit den glatten Oberflächen einerseits und die geringere Anzahl an kleinen Bruchstücken andererseits wiesen demzufolge bei den hydrolysierten Linters auf einen besseren, der nativen Cellulosefaser eher entsprechenden Ordnungszustand hin.

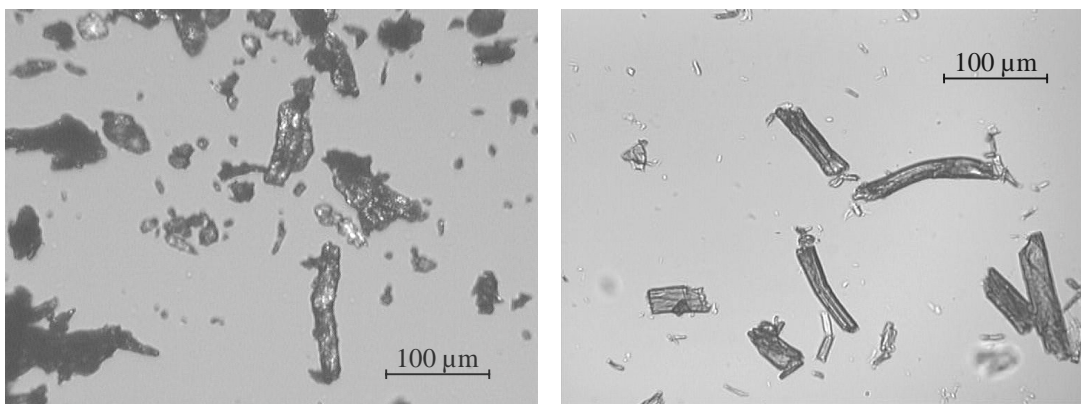


Abbildung 29: Mikroskopische Aufnahmen von Avicel® PH-101 (links) und von teilhydrolysierten Buckeye Linters (rechts)

Trotz der erläuterten Nachteile von Avicel® PH-101, wurde dieses zumindest für grundlegende Untersuchungen verwendet. Erst nach Evaluierung der Versuchsbedingungen kamen dann auch die hydrolysierten Linters zum Einsatz. Dabei sollte in einem ersten Schritt versucht werden, die reduzierenden Endgruppen der mikrokristallinen Cellulose so zu modifizieren, daß anschließend eine Bindung von synthetischen Polymeren an diese funktionalisierten Endgruppen möglich wurde.

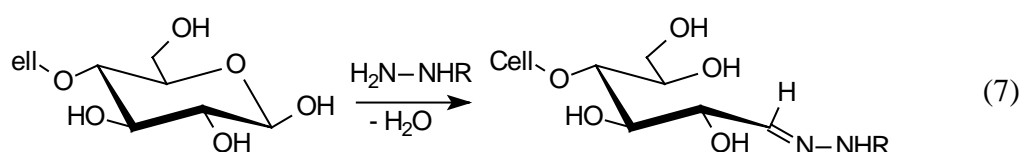
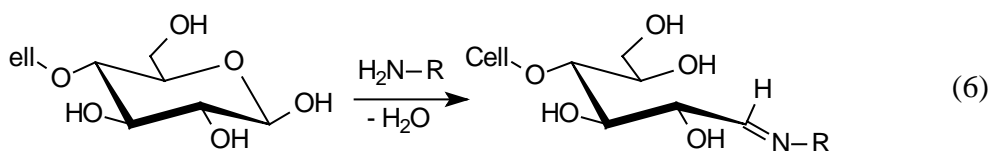
4 Selektive Modifizierungsreaktionen an den reduzierenden Endgruppen mikrokristalliner Cellulosen

Die Tatsache, daß sich generell die reduzierenden Endgruppen der Cellulose entsprechend denen von niedermolekularen Zuckern mit geeigneten Reagenzien umsetzen lassen, ermöglichte eine Vielzahl von Varianten zur selektiven Modifizierung der mikrokristallinen Cellulosen. Dabei sollte es möglich sein, neuartige, einfach substituierte Cellulosederivate gezielt herstellen zu können (vergleiche Kapitel 2.4). Wie dort erwähnt, ist jedoch eine Voraussetzung für die Durchführung solcher Reaktionen, daß Wege gefunden werden, bei denen die Hydroxylgruppen die Umsetzung nicht stören. Eine Einführung von Schutzgruppen, wie sie bei Reaktionen mit Sacchariden oder gelösten Polysacchariden häufig angewendet wird, konnte jedoch bei den hier verwendeten mikrokristallinen Cellulosen nicht quantitativ ohne eine Auflösung der heterogenen Struktur erfolgen und kam somit nicht in Frage.

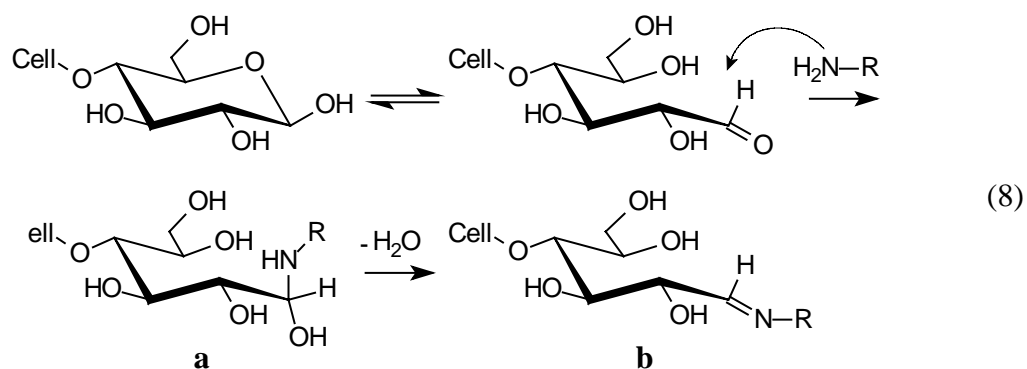
Weiterhin mußte beachtet werden, daß bei den hier durchgeführten heterogenen Reaktionen an mikrokristallinen Cellulosen eine Umsetzung nicht nur von der Reaktivität der funktionellen Gruppen abhängt. Sowohl morphologische und strukturelle Faktoren der Substrate als auch Diffusionsprozesse der im Reaktionsmedium gelösten Reagenzien zur Oberfläche der Cellulose können einen deutlichen Einfluß auf den Reaktionsverlauf ausüben. In dieser Hinsicht stellt die mikrokristalline Cellulose für solche Heterogenreaktionen ein poröses System mit innerer und äußerer Oberfläche dar, wobei für den Stofftransport zur inneren Oberfläche das Vorhandensein von Hohlräumen und interfibrillären Zwischenräumen zwischen den Mikrokristalliten Voraussetzung ist. Ihre Anzahl, Größe und Größenverteilung einerseits und die Art, die Molekülgröße und der Lösungszustand des oder der gelösten Reaktanden andererseits können die Zugänglichkeit zu den inneren Oberflächen und damit der Anzahl der zur Verfügung stehenden reaktiven reduzierenden Endgruppen bestimmen.

4.1 Reaktionen der mikrokristallinen Cellulosen mit Aminen und Hydrazinen

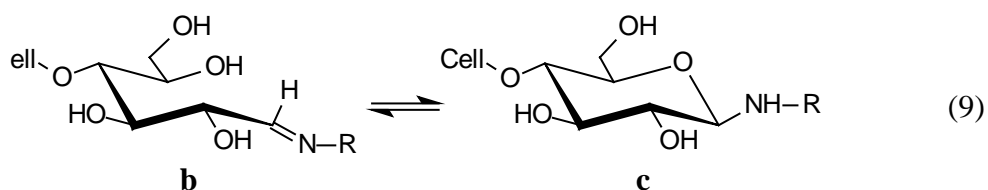
Setzt man primäre Amine und Hydrazine direkt mit Cellulosen um, so reagieren sie unter bestimmten Voraussetzungen mit den reduzierenden Endgruppen unter Bildung von Iminen (6) und Hydrazonen (7).



Mechanistisch handelt es sich hierbei um sogenannte Additions-Eliminierungsreaktionen, bei denen tetraedrische Zwischenstufen auftreten. So bildet sich bei der Umsetzung mit primären Aminen nach Gleichung (8) zunächst durch nukleophile Addition ein Halbaminal (**a**), das anschließend unter Abspaltung von Wasser über eine β -Eliminierung zum Imin (**b**) weiter reagiert. Diese Teilschritte können entweder mit Säuren oder mit Basen katalysiert werden, wobei abhängig vom pH-Wert verschiedene Mechanismen der Addition und Eliminierung diskutiert werden^{96, 97}.



Dabei ist anzunehmen, daß das offenkettige Imin (**b**) in der Lage ist, zu einem Glycosylamin (**c**, auch als N-Glycosid bezeichnet) zu cyclisieren⁹⁸.



Werden bei solchen Umsetzungen Amine oder Hydrazine mit einer weiteren funktionellen Gruppe eingesetzt, besteht zudem prinzipiell die Möglichkeit, reaktive Gruppen (z.B. Amino- oder Carboxylgruppen) selektiv an diese Celluloseendgruppen einzuführen und somit deren Funktionalität und Reaktivität gezielt zu variieren. Eine von Agster⁹⁹ eingeführte Methode zur Quantifizierung der reduzierenden Endgruppen von Cellulosefasern (vergleiche Kapitel 2.4.3) basiert beispielsweise auf der Umsetzung der Hydrazin-gruppen von Phenylhydrazinsulfonsäuren und anschließender kolorimetrischer Analyse der eingeführten sauren Sulfongruppen. Eine weitere Betrachtung der dabei entstandenen Cellulosederivate ist jedoch nicht erfolgt.

Es wurde daher in dieser Arbeit zunächst versucht, die mikrokristallinen Cellulosen unter Verwendung der für die Analyse angewandten Reaktionsbedingungen mit einer Reihe von verschiedenen Amin- und Hydrazinderivaten umzusetzen. Die Reaktionen erfolgten ähnlich den von Dobbelstein¹⁰⁰ und Norstedt et al.¹⁰¹ modifizierten Methoden zur Endgruppenbestimmung von Cellulosefasern mit Hydrazin. Als Reaktionsmedium wurde ein Boratpuffer (pH 9) verwendet, wobei die Borsäure im Vergleich zur Durchführung der Reaktion in schwach essigsaurer Lösung⁸⁶ zu einer Erhöhung der Geschwindigkeit der Imin- bzw. Hydrasonbildung beitragen soll⁶⁴. Dies wird durch eine Komplexbildung der Borsäure mit cis-Diolen¹⁰² an den reduzierenden Enden der Cellulose erklärt, die zu einer Reaktivitätserhöhung der C-1 Kohlenstoffe führen kann, da möglicherweise dadurch die offenkettige Form mit den freien Aldehydgruppen an der endständigen Anhydroglucose-Einheit bevorzugt vorliegt. An den Hydroxylgruppen entlang einer Cellulosekette tritt nach Klüfers¹⁰³ eine Komplexbildung der pyranosiden trans-Diole mit Bor nicht ein. Durch eine Nachbehandlung der Produkte mit einer Calciumacetat-Lösung wurden nach der Reaktion nicht umgesetzte Amine und Hydrazine aus den Proben gelöst und eventuell gebildete Ammonium- bzw. Hydraziniumsalze quantitativ abgespalten.

Zur Beurteilung der Reaktivität verschiedener primärer Amine und Hydrazine wurden im größeren Umfang Reaktionen mit Avicel® PH-101 durchgeführt, um geeignete Verbindungen für die Einführung reaktiver Gruppen zu finden. Im Anschluß daran erfolgte die Funktionalisierung der hydrolysierten Linters mit ausgewählten Reagenzien.

4.1.1 Umsatzbestimmung der Reaktionen mit Aminen und Hydrazinen

Zur Bestimmung des Umsatzes wurden für alle untersuchten Cellulosen jeweils Referenzversuche durchgeführt, bei denen die Substrate ohne Zugabe der Amine bzw. der Hydrazine den Reaktionsbedingungen ausgesetzt waren. Mit der anschließenden Analyse der reduzierenden Endgruppen nach der Formazan-Methode (siehe Kapitel 3) konnte ein möglicher Einfluß auf deren Anzahl berücksichtigt werden. Die erhaltenen Ergebnisse dienten im folgenden als Nullwert für die Umsatzberechnung.

Durch die Umsetzung der stickstoffhaltigen Reagenzien konnten die Reaktionen nach sorgfältiger Abtrennung der nicht umgesetzte Edukte quantitativ durch die Bestimmung des Stickstoffgehaltes erfaßt werden. Dazu wurde die Kjeldahl-Methode verwendet¹⁰⁴, die insbesondere zur Stickstoffbestimmung in organischen Verbindungen mit niedrigem Stickstoff- und hohem Kohlenstoffgehalt angewendet wird und hier sehr gut reproduzierbare Ergebnisse lieferte. Der Gehalt an umgesetzten Aminen und Hydrazinen n_N errechnete sich dabei aus dem Gesamtstickstoffgehalt der Probe abzüglich der Blindwerte aus den Referenzversuchen geteilt durch die Anzahl der Stickstoffatome der jeweiligen Moleküle.

Parallel zur Zunahme an Stickstoff sollte eine entsprechende Abnahme der reduzierenden Endgruppen eintreten. Allerdings konnten die Reaktionsprodukte nicht mit der Formazan-Methode untersucht werden. Unter den Analysenbedingungen käme es zu einer Hydrolyse der Imin- bzw. Hydrazonbindungen. Die freien Aminogruppen würden anschließend 2,3,5-Triphenyltetrazoliumchlorid ebenfalls reduzieren und zu falschen Ergebnissen führen. Wurde jedoch der Gehalt an umgesetzten Stickstoffverbindungen n_N in mmol pro kg Cellulose zur Anzahl der reduzierenden Endgruppen der Referenzprobe $n_{0, \text{red}} / \text{mmol kg}^{-1}$ ins Verhältnis gesetzt, konnte der Umsatz U_N in Prozent der Reaktion nach Gleichung (10) berechnet werden.

$$U_N = \frac{n_N}{n_{0, \text{red}}} \cdot 100 \% \quad (10)$$

Eine weitere Möglichkeit zur Charakterisierung der Reaktionsprodukte konnte bei Versuchen angewendet werden, bei denen Carboxylgruppen über Imin- bzw. Hydrazonbindungen an die Cellulosen eingeführt worden waren. Die hierbei resultierende Zunahme an sauren Gruppen konnte mit der Methylenblau-Methode (vergleiche Kapitel 3)

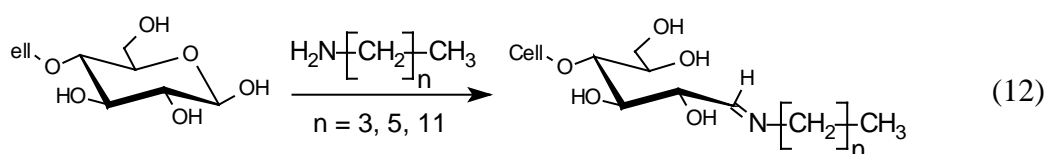
quantifiziert werden, in dem von den jeweiligen Meßwerten der Gehalt an sauren Gruppen der Referenzproben abgezogen wurden. Die erhaltenen Ergebnisse wurden ebenfalls zur Umsatzbestimmung herangezogen.

$$U_{MB} = \frac{n_{MB}}{n_{0, \text{red}}} \cdot 100 \% \quad (11)$$

Dabei ist $n_{MB} / \text{mmol kg}^{-1}$ der Gehalt an eingeführten carboxylhaltigen Stickstoffverbindungen, bestimmt durch die kolorimetrische Analyse, und $U_{MB} / \%$ der entsprechende Umsatz.

4.1.2 Alkylfunktionalisierung der mikrokristallinen Cellulosen

Um die Reaktivität aliphatischer Amine in Abhängigkeit von ihrer Kettenlänge zu untersuchen, wurden zunächst n-Butylamin, n-Hexylamin und n-Dodecylamin mit Avicel® PH-101 nach Gleichung (12) umgesetzt.



Aus Tabelle 3 geht hervor, daß mit zunehmender Kettenlänge der Amine sich der Umsatz deutlich verringerte. Als steuernde Faktoren für diese Reaktionen könnten zum einen der Raumbedarf der hydrophoben aliphatischen Ketten der Amine und zum anderen auch deren Löslichkeit, die mit zunehmender Kettenlänge im wäßrigen Milieu abnimmt, entscheidend gewesen sein.

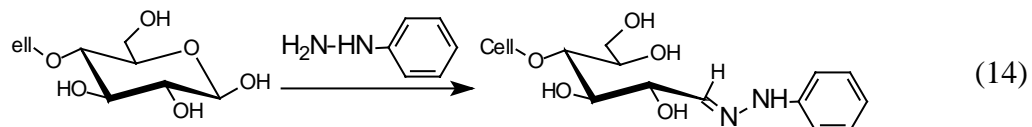
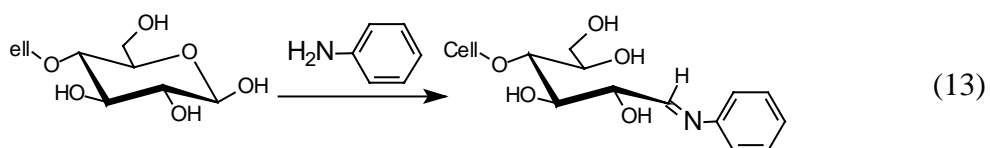
Tabelle 3: Umsatzbestimmung nach Alkylfunktionalisierung von Avicel® PH-101

Cellulose	Reagenz	Kürzel der Reaktion	n_N ($n_{0, \text{red}}$) / mmol kg^{-1}	$U_N /$ %
Avicel	n-Butylamin ($n = 3$)	Avi-BA	60,4 (68,6)	88,0
Avicel	n-Hexylamin ($n = 5$)	Avi-HA	56,8 (68,6)	82,8
Avicel	n-Dodecylamin ($n = 11$)	Avi-DA	11,9 (68,6)	17,3

Anhand dieser Ergebnisse wurde davon ausgegangen, daß eine direkte Ankopplung von aminoterminalen olefinischen Polymeren über Imin-Bindungen an die reduzierenden Enden der Cellulose unter diesen Bedingungen kaum aussichtsreich wäre.

4.1.3 Arylfunktionalisierung der mikrokristallinen Cellulosen

Neben den aliphatischen Aminen wurden Umsetzungen von Avicel[®] PH-101 mit Anilin nach Gleichung (13) und Phenylhydrazin (14) getestet. Die Reaktion von Phenylhydrazin mit den reduzierenden Endgruppen von Sacchariden ist aus der klassischen Zuckerchemie unter Bildung von Osazonen hinreichend bekannt. Bei den hier angewandten leicht alkalischen Reaktionsbedingungen war jedoch nur die Umsetzung von einem Mol Phenylhydrazin pro Endgruppe zum Phenylhydrazon nach Gleichung 14 zu erwarten. Eine mögliche Bildung von Osazonen durch die Reaktion mit zwei Mol Phenylhydrazin konnte hierbei ausgeschlossen werden, da diese nach Geiger⁸⁶ nur in Anwesenheit alkoholischer Essigsäure erfolgen kann.



Die Ergebnisse aus Tabelle 4 zeigen, daß bei den Phenylderivaten die Bildung der Hydrazone (Avi-PH) gegenüber der Reaktion mit Anilin (Avi-A) mit deutlich höheren Umsetzungen ablief. Dabei war möglicherweise eine der entscheidenden Einflußgrößen die stärkere Nukleophilie der Phenylhydrazine, begründet durch den sogenannten α -Effekt (siehe Kapitel 4.1.7).

Tabelle 4: Umsatzbestimmung nach Arylfunktionalisierung von Avicel[®] PH-101

Cellulose	Reagenz	Kürzel der Reaktion	n_N ($n_{0, \text{red}}$) / mmol kg^{-1}	U_N / %
Avicel	Anilin	Avi-A	34,0 (68,6)	49,6
Avicel	Phenylhydrazin	Avi-PH	56,2 (68,6)	81,9

Zumindest qualitativ konnten die eingeführten aromatischen Verbindungen auch mit spektroskopischen Methoden nachgewiesen werden. Die IR-Spektren in Abbildung 30 zeigen im Vergleich zum Spektrum der reinen Avicel-Cellulose Schwingungsbanden bei 1600 cm^{-1} , die durch aromatische $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingungen hervorgerufen werden. Weitere charakteristische Banden der Aromaten werden durch die zahlreichen Schwingungssignale der Cellulose überdeckt.

Zusätzlich ist in dieser Abbildung das IR-Spektrum von Avicel[®] PH-101 nach Reaktion mit 4-Hydrazinobenzoesäure dargestellt (Avi-HBS), auf das später in Kapitel 4.1.6 eingegangen wird.

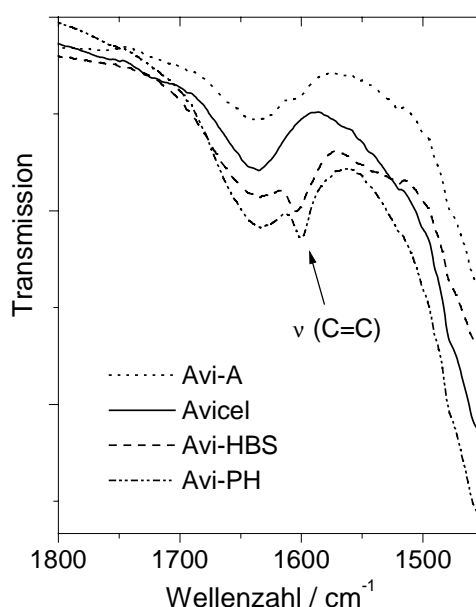
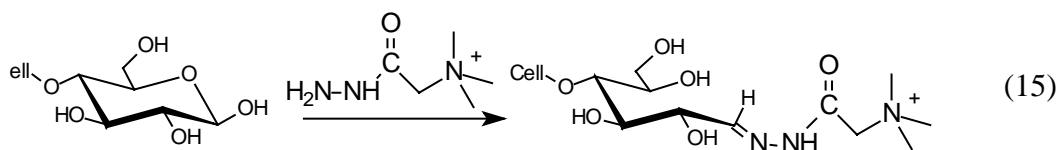


Abbildung 30: IR-Spektren von Avicel[®] PH-101 und nach dessen Umsetzung mit Anilin (Avi-A), 4-Hydrazinobenzoesäure (Avi-HBS) und Phenylhydrazin (Avi-PH)

Die IR-Spektren der Produkte aus Umsetzungen aliphatischer Amine zeigten hingegen keine Signalunterschiede im Vergleich zur nicht modifizierten Cellulose, da alle signifikanten Frequenzbereiche der eingeführten Gruppen von den Schwingungsbanden der Cellulose überlagert wurden.

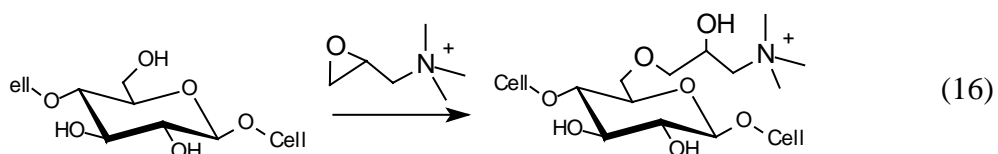
4.1.4 Kationisierung der mikrokristallinen Cellulosen

Auch eine selektive Einführung von permanent kationischen Gruppen an die reduzierenden Enden von Avicel® PH-101 wurde untersucht, wobei als Kationisierungsreagenz N,N,N-Trimethyl-N-hydrazinocarbonylmethylammoniumchlorid verwendet wurde (15). Dieses sogenannte Girard T-Reagenz diente auch schon Geiger und Wissler¹⁰⁵ und Wennerblom¹⁰⁶ zur Quantifizierung der vorhandenen reduzierenden Endgruppen von Hydrocellulosen.



Bei der hier durchgeführten Reaktion konnten allerdings nur 21,1 mmol/kg des Girard T-Reagenzes und somit 21,1 mmol/kg kationische Ladungen eingeführt werden. Dabei wurden insgesamt nur 35,9 % der vorhandenen reduzierenden Gruppen umgesetzt.

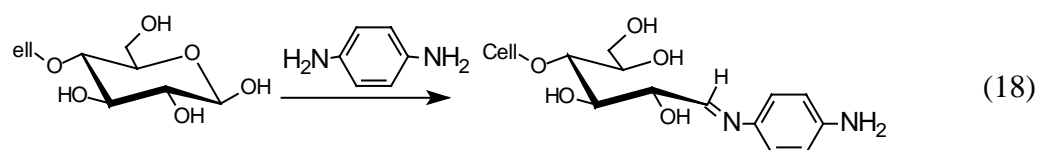
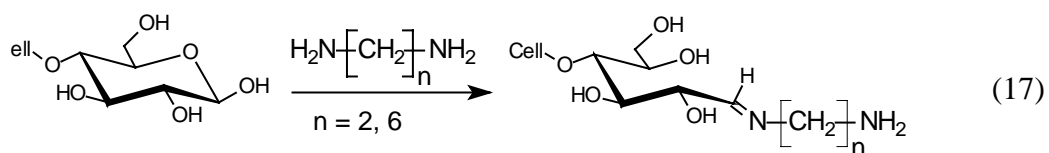
Parallel dazu wurde die Cellulose nach einer Methode von Ott¹⁰⁷ mit Glycidyltrimethylammoniumchlorid (GMAC) an den Hydroxyl-Gruppen kationisiert (16), wobei die beschriebenen Reaktionsbedingungen so variiert wurden, daß ein annähernd gleicher Gehalt an kationischen Ladungen, also ein ähnlicher Kationisierungsgrad wie bei der Umsetzung mit dem Girard T-Reagenz erreicht wurde (19,2 mmol/kg).



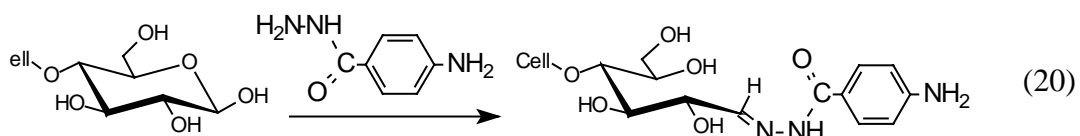
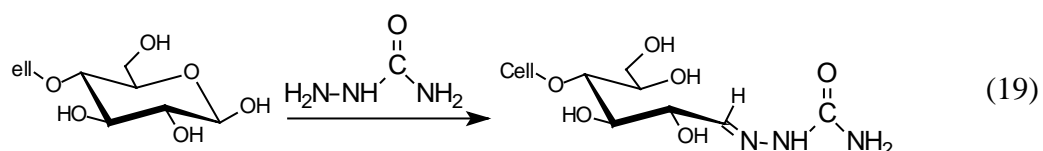
Diese kationisierten Cellulosen wurden im weiteren als Modellsubstanzen für kationisierte Zellstoffe verwendet, welche bei der Papierherstellung als Störstofffänger zum Einsatz kommen können. Dabei sollte der Mechanismus der Adsorption von meist anionischen Störstoffen genauer untersucht werden. Die Ergebnisse dieser Arbeiten werden jedoch hier nicht weiter diskutiert. Sie wurden während des PTS-Symposiums „Klebende Verunreinigungen (Stickies) bei der Aufbereitung von Altpapier für die Papiererzeugung“ im November 1997 in München vorgetragen und später im Rahmen einer Diplomarbeit¹⁰⁸ veröffentlicht.

4.1.5 Aminofunktionalisierung der mikrokristallinen Cellulosen

Zur Einführung von primären Aminogruppen an die reduzierenden Endgruppen wurden zunächst verschiedene aliphatische (17) und aromatische (18) Diamine sowohl mit Avicel® PH-101 als auch mit den teilhydrolysierten mikrokristallinen Baumwollintors umgesetzt.



Auch wurden weitere Möglichkeiten der Aminofunktionalisierung über Hydrazon-Bindung durch Umsetzungen mit dem klassischen, in der Zuckerchemie verwendeten Semicarbazid (19) sowie 4-Aminobenzoesäurehydrazid (20) getestet. Bei diesen Verbindungen handelte es sich zwar nicht um Hydrazinderivate, jedoch können solche Hydrazide in ähnlicher Weise Hydrazone bilden. Hydrazine mit primären Aminofunktionen standen für diese Umsetzungen nicht zur Verfügung.



Aufgrund der Untersuchungen von Geiger und Wissler¹⁰⁵ konnte bei den hier durchgeführten Reaktionen davon ausgegangen werden, daß eine mögliche beidseitige Kondensation der Diamine, welche in großem Überschuß eingesetzt wurden, nicht stattgefunden hat. Generell wurden jedoch bei der Verwendung von bifunktionellen Verbindungen im Vergleich zu den Aminen und Hydrazinen ohne weitere funktionelle Gruppen geringere Umsetzungen erzielt (siehe Tabelle 5).

Tabelle 5: Umsatzbestimmung nach Aminofunktionalisierung von Avicel® PH-101 und mikrokristalliner Cellulose aus Baumwollinterts

Cellulose	Reagenz	Kürzel der Reaktion	n_N ($n_{0, \text{red}}$) / mmol kg^{-1}	U_N / %
Avicel	Ethylendiamin ($n = 2$)	Avi-EDA	35,9 (68,6)	(52,3)
Avicel	1,6-Diaminohexan ($n = 6$)	Avi-DAH	53,7 (68,6)	78,3
Avicel	1,4-Phenylendiamin	Avi-PDA	23,3 (68,6)	34,0
Avicel	Semicarbazid	Avi-SC	36,7 (68,6)	53,5
Avicel	4-Aminobenzoe- säurehydrazid	Avi-ABH	25,9 (68,6)	37,8
LintersMC	1,6-Diaminohexan ($n = 6$)	LinMC- DAH	22,2 (62,5)	35,5
LintersMC	1,4-Phenylendiamin	LinMC- PDA	18,3 (62,5)	29,3
LintersMC	Semicarbazid	LinMC- SC	24,0 (62,5)	38,4
LintersMC	4-Aminobenzoe- säurehydrazid	LinMC- ABH	20,6 (62,5)	33,0

Die Ergebnisse zeigen, daß entgegen den Erwartungen die berechneten Umsätze bei den aliphatischen Diaminen mit zunehmender Zahl an Methylen-Einheiten anstiegen. Eine quantitative Umsetzung mit Ethylendiamin, wie sie von Geiger^{86, 105} beschrieben wurde, konnte somit nicht bestätigt werden. Es muß allerdings an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, daß möglicherweise die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl bei der Umsetzung mit Ethylendiamin keine exakten Ergebnisse lieferte, da eventuell während der Analyse entstandene N-heterocyclische Verbindungen generell durch diese Methode nicht quantitativ erfaßt werden können. Beim Ethylendiamin wäre beispielsweise eine Bildung von Imidazolinderivaten während des oxidativen Aufschlusses denkbar¹⁰⁹. Bei allen anderen Verbindungen wurde entsprechend der Literatur davon ausgegangen, daß sich solche Heterocyclen nicht bilden konnten.

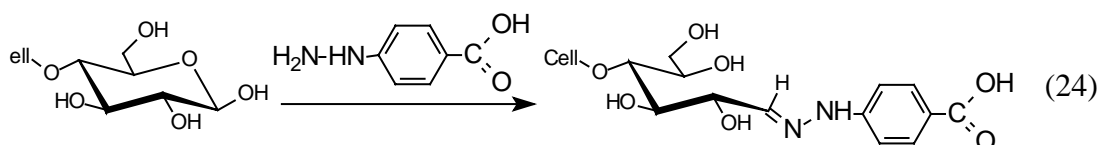
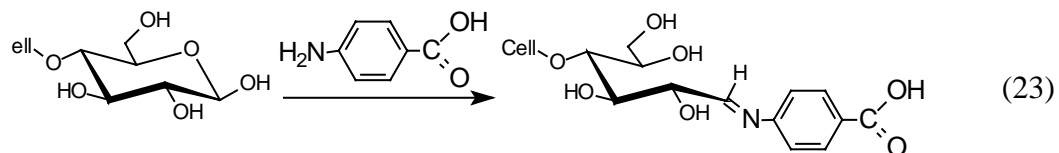
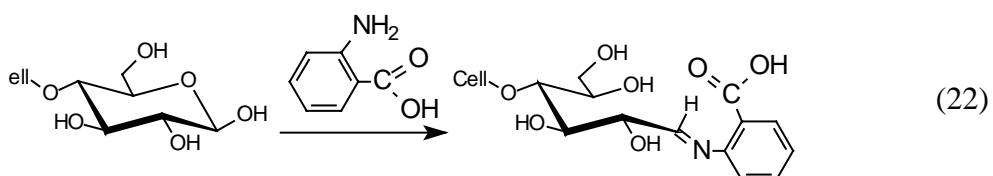
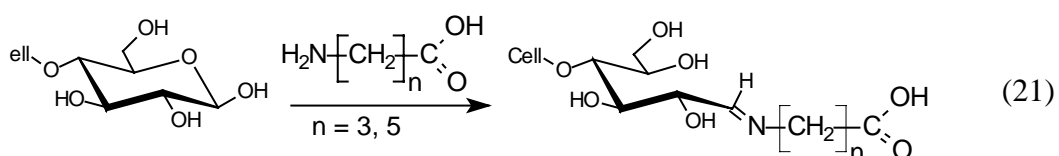
In Übereinstimmung des Vergleichs der Reaktionen mit n-Hexylamin (Avi-HA) und Anilin (Avi-A) hingegen ergab sich, daß die Umsetzung von 1,6-Diaminohexan (Avi-DAH) im Verhältnis zum aromatischen 1,4-Phenylendiamin (Avi-PDA) ent-

sprechend effektiver war. Auch verliefen die Reaktionen mit den Hydraziden erwartungsgemäß in hohen Umsätzen. Hierbei spielte sicherlich wieder die höhere Nukleophilie der Hydrazide eine entscheidende Rolle.

Vergleichbare Tendenzen der Reaktivität der jeweiligen Stickstoffverbindungen wurden auch bei der Verwendung der teilhydrolysierten Baumwollinters (LinMC) festgestellt, jedoch lagen die Umsätze deutlich unter denen von Avicel® PH-101, was durchgängig bei allen Reaktionen der Fall war. Diese Tatsache deutete auf eine geringere Konzentration zugänglicher Endgruppen der Cellulosemoleküle hin. Die einheitliche Struktur und Morphologie der mikrokristallinen Linters, welche bei mikroskopischen Untersuchungen immer wieder ersichtlich wurde (siehe Abbildung 29), ließ eine kompaktere Anordnung der Mikrokristallite und somit eine geringere Anzahl von Hohlräumen in den mikrokristallinen Partikeln vermuten (vergleiche auch Kapitel 2.2.2 und Kapitel 4).

4.1.6 Carboxylfunktionalisierung der mikrokristallinen Cellulosen

Zur Darstellung von carboxylterminierten mikrokristallinen Cellulosen wurden Versuche mit verschiedenen aliphatischen ω -Aminosäuren (21) und mit Anthranilsäure, 4-Aminobenzoessäure bzw. 4-Hydrazinbenzoessäure (22) bis (24) durchgeführt.



Bei diesen Reaktionen konnte die Umsatzbestimmung zusätzlich durch die Analyse der sauren Gruppen erfolgen (siehe Kapitel 4.1.1). Aus Tabelle 6 geht hervor, daß trotz der

Verwendung dieser voneinander völlig unabhängigen Analysenmethoden im Rahmen der Fehlergrenzen jeweils annähernd vergleichbare Umsätze resultierten. Durch diese Tatsache wurde die Annahme, daß die durchgeführten Reaktionen auch in der beschriebenen Art und Weise abgelaufen sind, weiter gestützt.

Tabelle 6: Umsatzbestimmung nach Carboxylfunktionalisierung von Avicel® PH-101 und mikrokristalliner Cellulose aus Baumwollinterts

Cellulose	Reagenz	Kürzel der Reaktion	n_N ($n_{0, \text{red}}$) / mmol kg^{-1}	U_N / %	n_{MB} / mmol kg^{-1}	U_{MB} / %
Avicel	4-Aminobuttersäure ($n = 3$)	Avi- ABuS	1,1 (68,6)	1,6	1,2	1,7
Avicel	6-Aminocaprinsäure ($n = 5$)	Avi-ACS	2,2 (68,6)	3,2	1,4	2,0
Avicel	Anthranilsäure	Avi-AS	3,2 (68,6)	4,7	2,8	4,1
Avicel	4-Amino- benzoesäure	Avi-ABS	18,3 (68,6)	26,7	14,2	20,7
Avicel	4-Hydrazino- benzoesäure	Avi-HBS	36,6 (68,6)	53,4	33,6	49,0
Linters MC	4-Amino- benzoesäure	LinMC- ABS	8,5 (62,5)	13,6	5,4	8,6
Linters MC	4-Hydrazino- benzoesäure	LinMC- HBS	29,3 (62,5)	45,9	27,9	44,6

Die Ergebnisse der Umsetzungen mit ω -Aminosäuren (Avi-ABuS und Avi-ACS) zeigen, daß unter diesen Bedingungen eine Imidbildung zumindest nicht nachweisbar stattgefunden hatte. Die berechneten Umsätze liegen im Bereich der Analysenfehler. Eine mögliche Erklärung für diesen Befund war, daß die aliphatischen Aminosäuren bei pH 9,0 noch zu einem relativ großen Anteil als Zwitterion vorliegen. In neutraler wäßriger Lösung liegt beispielsweise das Verhältnis von Zwitterion zu ungeladener Verbindung bei 6-Aminocaprinsäuren nach Edsall et al.¹¹⁰ bei 10^6 . Das Verhältnis von deprotonierten zu protonierten Aminogruppen bei höheren pH-Werten läßt sich mit Hilfe der pK_a -Werte abschätzen. Im diesem Beispiel liegen diese bei $pK_1 = 4,43$ und $pK_2 = 10,75$. Das Massenwirkungsgesetz für das Gleichgewicht der Deprotonierung der Aminogruppe kann demnach wie folgt formuliert werden:

$$\frac{[\text{R} - \text{NH}_2] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{R} - \text{NH}_3^+]} = 10^{-10,75} \quad (25)$$

Wird für die Protonenkonzentration $[\text{H}^+] = 10^{-9}$ eingesetzt, so kann das Verhältnis berechnet werden:

$$\frac{[\text{R} - \text{NH}_2]}{[\text{R} - \text{NH}_3^+]} = \frac{10^{-10,75}}{10^{-9}} = 0,02 \quad (26)$$

Bei der Annahme, daß die Carboxylgruppen bei pH 9,0 deprotoniert sind, liegen somit etwa 50 mal mehr Aminogruppen in Form von Zwitterionen in den Aminosäuren vor.

Dabei konnten wahrscheinlich neben den in protischen Lösungsmitteln auftretenden Solvationseffekten bei geladenen Verbindungen auch intramolekulare Wechselwirkungen der entgegengesetzten Ladungen die Reaktivität der Aminogruppen herabgesetzt haben. Eine Imidbildung wurde somit möglicherweise verhindert.

Bei der Reaktion mit Anthranilsäure (Avi-AS) wurden ebenfalls nur sehr geringe Umsetzungen festgestellt. Mit 4-Aminobenzoesäure hingegen konnten Carboxylgruppen sowohl an Avicel® PH-101 (Avi-ABS) als auch an den mikrokristallinen Linters (LinMC-ABS) einwandfrei eingeführt werden. Diese Feststellung bekräftigte die Vermutung der Abschirmung der Aminogruppen durch intramolekulare Wechselwirkungen mit den Carboxylgruppen, da diese durch den sterischen Einfluß der aromatischen Ringe bei 4-Aminobenzoesäuren sicherlich nicht eintreten konnten.

Aromatische Hydrazine sind hingegen nur schwache Basen, d.h. sie liegen vor allem bei hohen pH-Werten nicht protoniert vor und sind somit nicht von einer starken Solvathülle umgeben. Auch diese Tatsache galt als weitere mögliche Erklärung für die höheren Umsätze der Reaktionen mit den Hydrazinderivaten, wie sie auch hier bei den Umsetzungen der Cellulosen mit 4-Hydrazinobenzoesäure (Avi-HBS, LinMC-HBS) aus Tabelle 6 hervorgehen.

Das IR-Spektrum der modifizierten Avicel-Cellulose (Avi-HBS) mit der für die eingeführten Aromaten typischen Schwingungsbande ist auf Seite 49 gezeigt.

4.1.7 Diskussion der Ergebnisse aus den Umsetzungen mit Aminen und Hydrazinen

Wie oben beschrieben, wurden bei allen Reaktionen mit Hydrazinderivaten im Vergleich zu den entsprechenden Aminoverbindungen jeweils teils deutlich höhere Umsetzungen

erzielt. Neben einer möglichen schwächeren Solvatisierung der Hydrazine aufgrund der geringeren Basizität und der daraus resultierenden höheren Reaktivität wurde insbesondere der sogenannte α -Effekt für diese Entwicklung als Hauptursache diskutiert. Generell erhöht sich dadurch die Nukleophilie der Hydrazine gegenüber den elektrophilen Reaktionspartnern und somit auch gegenüber den halbacetalischen Endgruppen der Cellulose. Dabei wird dieser Effekt zum einen durch die Abnahme der abstoßenden Wechselwirkung zwischen den freien Elektronenpaaren der benachbarten Stickstoffatome der Hydrazine im Übergangszustand begründet, nach einer anderen Sichtweise soll das benachbarte Elektronenpaar den Elektronenmangel am Reaktionszentrum im Übergangszustand ausgleichen¹¹¹.

In Abbildung 31 sind zur Veranschaulichung einige Ergebnisse der Umsetzung von Avicel® PH-101 mit vergleichbaren Verbindungen nochmals direkt nebeneinander dargestellt.

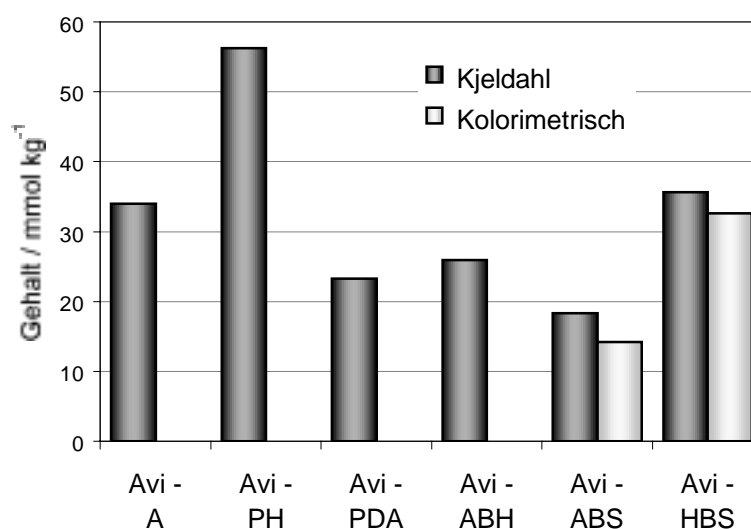


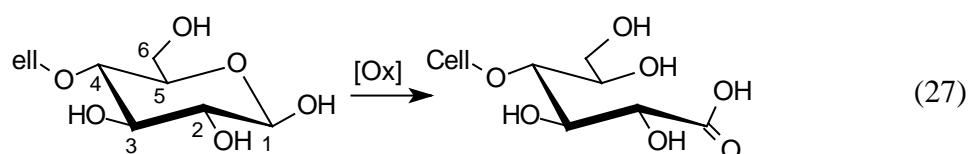
Abbildung 31: Gehalt der über Iminbindungen eingeführten Amine und Hydrazine bestimmt durch Stickstoffanalyse nach Kjeldahl bzw. durch kolorimetrische Analyse des Verbrauchs an Carboxylgruppen

Hierbei zeigt sich nochmals, daß bei der Verwendung von Phenylhydrazin (Avi-PH) ungefähr 65 % mehr Endgruppen modifiziert wurden, als es bei der Reaktion mit Anilin (Avi-A) gelang. Entsprechend konnten mit der 4-Hydrazinbenzoesäure (Avi-HBS) sogar etwa doppelt so viele Umsetzungen erreicht werden verglichen mit 4-Aminobenzoesäure (Avi-ABS).

Bei den Reaktionen von 1,4-Phenylendiamin (Avi-PDA) und 4-Aminobenzoesäurehydrazid (Avi-ABH) fiel jedoch der Unterschied nicht so stark aus. In diesem Fall führte vermutlich ein -I -Effekt der zu den $\text{NH}_2\text{-NH}$ -Gruppen benachbarten Carbonylgruppen in den Hydraziden zu einer Schwächung des α -Effekts.

4.2 Selektive Oxidation der mikrokristallinen Cellulosen

Als weitere Variante zur Carboxylfunktionalisierung der mikrokristallinen Cellulose wurde entsprechend Gleichung (27) die selektive Oxidation der endständigen Halbacetalgruppen durch geeignete Oxidationsmittel untersucht.



Für die Auswahl der Oxidationsmittel spielte dabei die unterschiedliche Reaktivität der funktionellen Gruppen der Cellulose eine entscheidende Rolle. Die beiden sekundären Hydroxylgruppen an C-2 und C-3 können beispielsweise mit Periodsäure unter oxidativer Spaltung zu Aldehydgruppen reagieren¹¹². Die endständige Halbacetalgruppe an C-1 und die primären Hydroxylgruppen an C-6 werden durch Oxidationsmittel wie zum Beispiel Stickstoffdioxid¹¹³ zu Carbonsäuren oxidiert. Da die im Gleichgewicht zu den Halbacetalen stehenden Aldehydgruppen sich jedoch leichter als Hydroxylgruppen oxidieren lassen, sollte es mit selektiven Oxidationsmitteln möglich sein, nur die reduzierenden Endgruppen entsprechend Gleichung (27) zu carboxylieren.

4.2.1 Auswahl selektiver Oxidationsverfahren

Um eine geeignete Methode zur Oxidation der reduzierenden Endgruppen in den mikrokristallinen Cellulosen zu finden, wurden zunächst mit Avicel[®] PH-101 verschiedene Oxidationsmittel, die in der Literatur als hierzu geeignet beschrieben sind, auf ihre Selektivität hin überprüft. Dies geschah durch einen Vergleich der Anzahl an reduzierenden Gruppen (Formazan-Methode) und an sauren Gruppen (kolorimetrisch) jeweils vor und nach der Oxidation. Analog der Untersuchungen von Heikkilä et al.¹¹⁴ wurde nur dann von einer selektiven Oxidation der halbacetalischen Endgruppen ausgegangen, wenn die Abnahme der reduzierenden Gruppen der Zunahme an sauren Gruppen entsprach oder zumindest nicht mehr saure Gruppen gebildet wurden als reduzierende abnahmen.

Die durchgeführten Oxidationen mit den entsprechenden Analysenergebnissen sind in Tabelle 7 zusammengefaßt und in Abbildung 32 nochmals graphisch veranschaulicht.

Tabelle 7: Methoden zur Oxidation von Avicel® PH-101 und Gruppenanalysen vor und nach Oxidation (Δ entspricht Ab- bzw. Zunahme)

Methode	Oxidationsmittel	red. Gruppen / mmol kg ⁻¹	saure Gruppen / mmol kg ⁻¹
Chlorit-Oxidation ⁸⁸	Natriumchlorit	vor 68,2 nach 30,8 Δ - 37,4	vor 13,5 nach 69,2 Δ 55,7
Anthrachinon-Oxidation ⁹⁰	Natrium-anthrachinon-2-sulfonat	vor 64,4 nach 31,5 Δ - 32,9	vor 16,3 nach 40,2 Δ 23,9
TTC-Oxidation ⁹⁵	2,3,5-Triphenyl-tetrazolium-chlorid	vor 68,5 nach 55,7 Δ - 12,8	vor 16,7 nach 26,4 Δ 9,7
Hypobromit-Oxidation ¹¹⁵	Hypobromit	vor 68,6 nach 26,8 Δ - 41,8	vor 14,7 nach 48,2 Δ 33,5

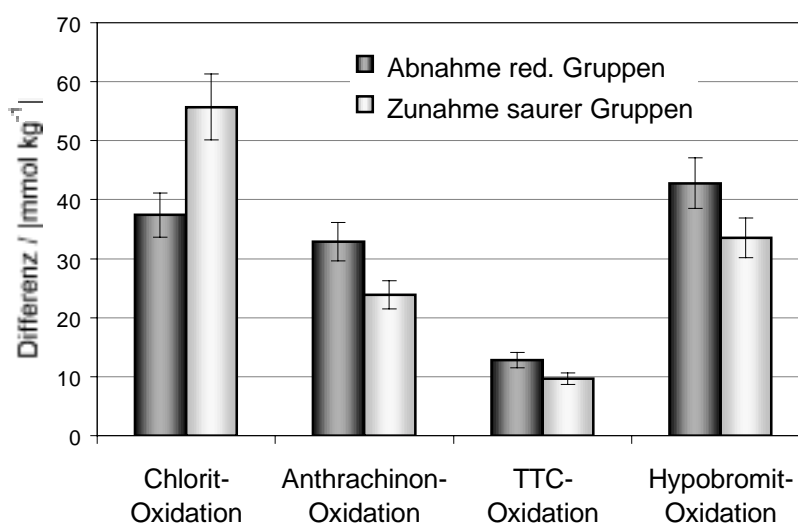


Abbildung 32: Abnahme der reduzierenden bzw. Zunahme der sauren Gruppen nach Oxidation von Avicel® PH-101 durch verschiedene Oxidationsmittel

Bei der Verwendung von Natriumchlorit stellte sich dabei eine vergleichbar stärkere Zunahme an sauren Gruppen heraus, die nur durch unerwünschte Oxidationen entlang der Celluloseketten begründet werden konnte. Die Selektivität der anderen untersuchten

Oxidationsmittel wurde hingegen im Bereich der Meßungenauigkeiten hinreichend bestätigt.

Als weiteres Kriterium bei der Auswahl einer geeigneten Methode wurde auch der mögliche Einfluß der Reaktionsbedingungen auf die strukturellen und morphologischen Eigenschaften der Cellulosekristallite bewertet. Sowohl die Oxidation mit Natrium-anthrachinon-2-sulfonat als auch die TTC-Oxidation werden bei einer Temperatur von 90°C im alkalischen Milieu durchgeführt. Bekanntermaßen kann es unter diesen Bedingungen zu einer starken Quellung der Cellulose¹¹⁶ und zum hydrolytischen Kettenabbau kommen (vergleiche Kapitel 2.2). Bei einer sehr starken Alkalibehandlung ist sogar eine Änderungen der Kristallmodifikation der Cellulose möglich¹¹⁷.

Die Hypobromit-Oxidation dagegen erfolgt unter sehr milden Bedingungen bei Raumtemperatur und neutralem pH. Da hierbei auch nur katalytische Mengen an Oxidationsmittel eingesetzt werden müssen, wurde letztendlich diese Methode, auf die im folgenden Kapitel noch näher eingegangen wird, für weitere Untersuchungen angewendet.

4.2.2 Hypobromit-Oxidation

Im Gegensatz zu konventionellen Oxidationsmethoden, bei denen die Oxidationsmittel meist direkt zur Reaktion zugesetzt werden, wurde bei diesem Verfahren zunächst von einer neutralen wäßrigen Natriumbromid-Lösung ausgegangen, in der die mikrokristalline Cellulose suspendiert wurde. Dabei wurden zum Teil die von Frush und Isbell¹¹⁵ verwendeten Reaktionsbedingungen an das heterogene System angepaßt. Durch das Anlegen einer elektrischen Spannung an die in die Reaktionslösung eingetauchten Elektroden wurde *in situ* Hypobromit gebildet, das als eigentliches Oxidationsmittel für die Oxidation der endständigen Halbacetalgruppen fungierte. Das Prinzip dieser Methode ist in Abbildung 33 schematisch dargestellt.

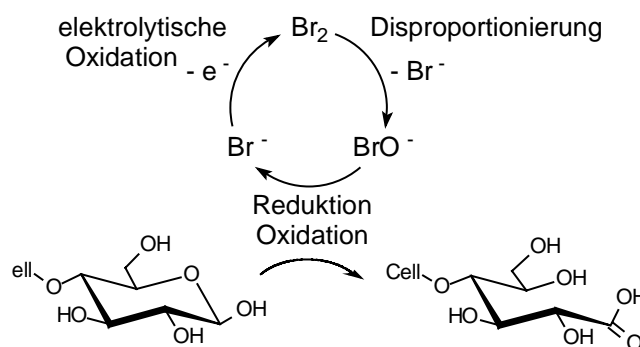
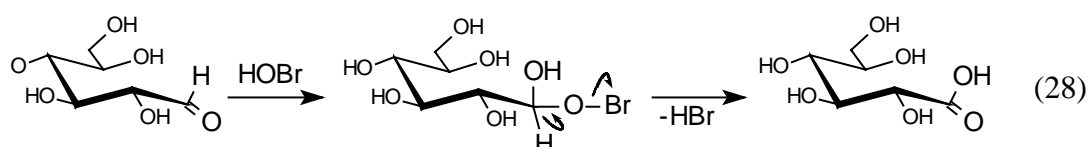


Abbildung 33: Reaktionsschema der Hypobromit-Oxidation

Zunächst werden dabei an der Anode Bromid-Ionen elektrolytisch zu elementarem Brom oxidiert. Eine nachfolgende Disproportionierung des Broms führt dann zur Bildung der Hypobromit-Ionen. Durch die anschließende Oxidation der Cellulose wird Bromid wieder regeneriert und kann erneut an der Anode zu Brom oxidiert werden. Diese Reaktionsführung ermöglicht somit durch den Kreislaufprozeß den Einsatz von weit weniger als molare Mengen an chemischem Oxidationsmittel, so daß dementsprechend auch die Reinigung und Aufarbeitung der Endprodukte sich wesentlich vereinfacht.

Der Mechanismus der eigentlichen Oxidation der halbacetalischen Cellulose-Endgruppen durch Hypobromit wurde von Lehmann⁹⁸ anhand der Oxidation von α -D-Glukose untersucht. Eine solche Redox-Reaktion verläuft demnach über eine Zwischenstufe, in der ein H-Atom an einem stark elektrophilen Kohlenstoffatom gebunden ist. Entsprechend Gleichung (28) erfolgt anschließend eine Eliminierung von Bromwasserstoff. In wieweit auch elementares Brom direkt zur Oxidation der Aldehyd-Gruppe führt, ist noch nicht vollständig geklärt. Dies würde jedoch dem Reaktionsprinzip der Regeneration der Bromid-Ionen ebenfalls nicht widersprechen.



Nach dieser Methode wurden nun auch neben der schon erwähnten Oxidation von Avicel[®] PH-101 die mikrokristallinen Linters oxidiert. Die dabei erhaltenen Ergebnisse werden in Tabelle 8 miteinander verglichen.

Tabelle 8: Gruppenanalysen vor und nach Hypobromit-Oxidation der mikrokristallinen Cellulosen (Differenz Δ entspricht Ab- bzw. Zunahme)

Cellulose	Kürzel der Reaktion	red. Gruppen / mmol kg ⁻¹	saure Gruppen / mmol kg
Avicel	Avi-Ox	vor 68,6 nach 26,8 Δ - 41,8	vor 14,7 nach 48,2 Δ 33,5
Linters MC	LinMC- Ox	vor 68,4 nach 46,2 Δ - 22,2	vor 7,0 nach 32,8 Δ 25,8

Es wurde auch bei den Oxidationsreaktionen beobachtet, daß bei den Linters unter gleichen Bedingungen nur eine geringere Umsetzung der Endgruppen erzielt werden konnte. Wurden hingegen die Unterschiede zwischen Abnahme der reduzierenden Gruppen und der Zunahme an Carboxylgruppen betrachtet, so stellte sich wiederum eine bessere Eignung der teilhydrolysierten Linters heraus. Die genauere Übereinstimmung der Differenzen wurde auch hier mit dem geringeren Anteil möglicher Fremdgruppen bzw. nicht-cellulosischer Bestandteile in der Linters-Cellulose begründet.

Auch anhand von IR-Spektren ließ sich die Bildung von Carboxylgruppen durch die Oxidation nachweisen. Dabei zeigte sich bei den Spektren der Oxidationsprodukte (Avi-Ox und LinMC-Ox) jeweils eine Schulter bei 1730 cm^{-1} , die nur durch die intensiven (C=O)-Valenzschwingungen eingeführter Carboxylgruppen hervorgerufen werden konnte (siehe Abbildung 34). Um diese Aussage zu verdeutlichen, ist in Abbildung 35 zum Vergleich auch das IR-Spektrum der als nicht selektiv eingestuft Chlorit-Oxidation aufgezeigt, bei dem sich dieser Effekt durch eine besonders deutliche Schwingungsbande äußerte.

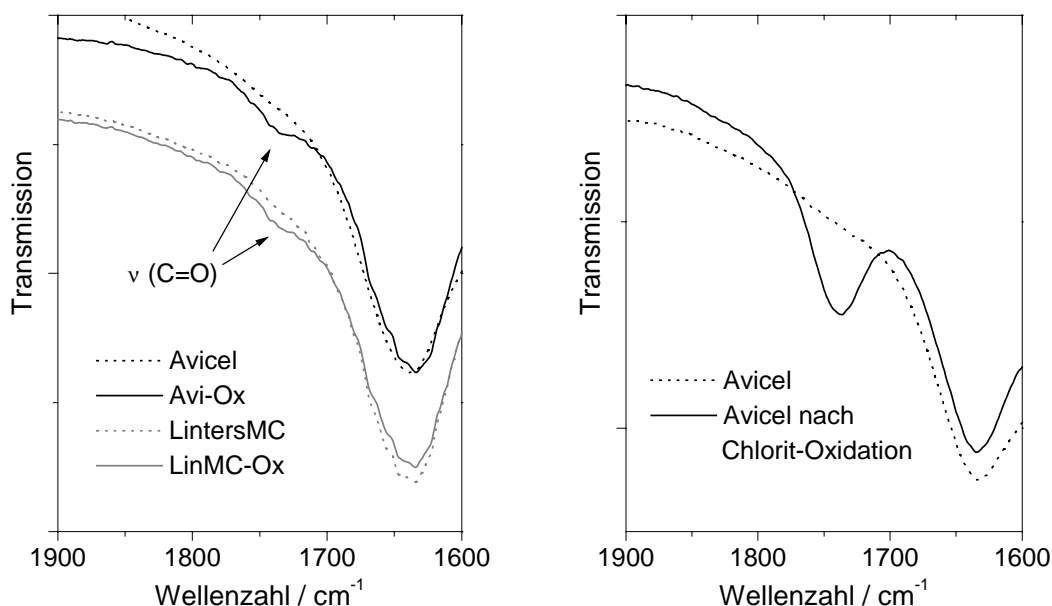
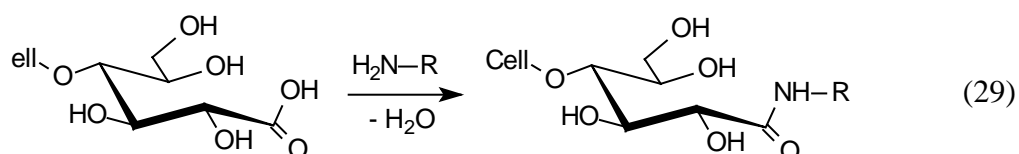


Abbildung 34 (links): IR-Spektren der mikrokristallinen Cellulosen vor und nach
Oxidation mit Hypobromit

Abbildung 35 (rechts): IR-Spektren von Avicel® PH-101 vor und nach Oxidation mit
Natriumchlorit

4.3 Reaktionen der oxidierten mikrokristallinen Cellulosen mit Aminen

Nach der selektiven Oxidation der mikrokristallinen Cellulosen bestand nun auch die Möglichkeit, Aminoverbindungen über eine Amid-Bindung entsprechend Reaktionsgleichung (29) einzuführen. Der Vorteil dieser Reaktionsvariante gegenüber der Modifizierung der Cellulosen über Imin- bzw. Hydrazonbindungen sollte dabei die bessere Hydrolysebeständigkeit der Säureamide über einen größeren pH-Bereich sein.



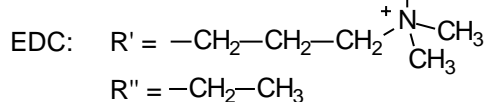
Eine solche direkte Darstellung der Säureamide aus Carbonsäuren und Aminen gelingt jedoch normalerweise nur bei erhöhten Temperaturen und in wasserfreien Medien, da sich hierbei zunächst in einer Säure-Base-Reaktion Ammoniumionen und sehr reaktions-träge Carboxylationen bilden. Aus diesem Grund wird in der präparativen organischen

Chemie meist von aktivierten Säurederivaten wie Säurehalogeniden, Anhydriden oder Estern ausgegangen, die in organischen Lösungsmitteln umgesetzt werden. So wurden beispielsweise oxidierte Cellulosen nach scharfer Trocknung in Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und mit Thionylchlorid in die entsprechende Säurechlorid-Form überführt. Anschließend konnten so aliphatische Diamine ebenfalls in Tetrachlorkohlenstoff über Amidbindungen eingeführt werden¹¹⁸. Eine alternative Methode wurde von Emmerling und Pfannemüller¹¹⁹ zur Amidierung von Carboxymethylcellulosen (CMC) vorgeschlagen. Die Carboxylgruppen wurden zunächst durch eine sogenannte Transesterifizierungsreaktion¹²⁰ mit p-Nitrophenyltrifluoracetat in DMSO/Pyridin verestert und nachfolgend mit Aminen umgesetzt. Diese Reaktionen sollen allerdings nur in homogenen Systemen mit gelösten Polysacchariden durchgeführt werden können.

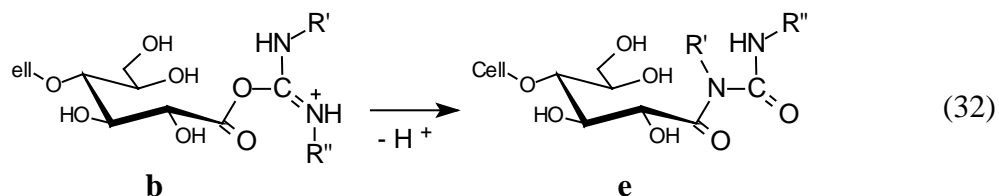
Eine Synthese von Säureamiden kann jedoch auch unter milden Bedingungen ohne vorherige Derivatisierung erfolgen, indem die Carboxylkohlenstoffe *in situ* mit wasserlöslichen Carbodiimiden aktiviert werden. Eine solche Reaktionsführung wird vor allem bei der Proteinsynthese zur Verknüpfung der Aminosäuren seit langem angewendet (siehe z. B. Means et al.¹²¹). Jedoch konnten von Hu und Gold¹²² nach dieser Methode auch selektiv oxidierte Oligosaccharide in wässriger Lösung mit Ethylendiamin umgesetzt werden. Dabei wurde N-(3-Dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimidhydrochlorid als Aktivierungskomponente verwendet. In ähnlicher Weise gelangen Isogai et al.¹²³ sogar Reaktionen in heterogenen Systemen an Cellulose. An die in gebleichten Laubholz-Sulfat-Zellstoffen vorhandenen Carboxylgruppen konnten Methylamin und eine Hydrazinoverbindung mit quarternären Aminogruppen (Girard T-Reagenz) über Amidbindungen eingeführt werden.

Aufgrund dieser Untersuchungen bot sich dieses milde Verfahren auch hier für eine Umsetzung der selektiv oxidierten mikrokristallinen Cellulosen mit Aminen unter der Verwendung der beschriebenen Reaktionsbedingungen an. Nach Hoare¹²⁴ sollten diese Reaktionen nach folgendem Mechanismus verlaufen.

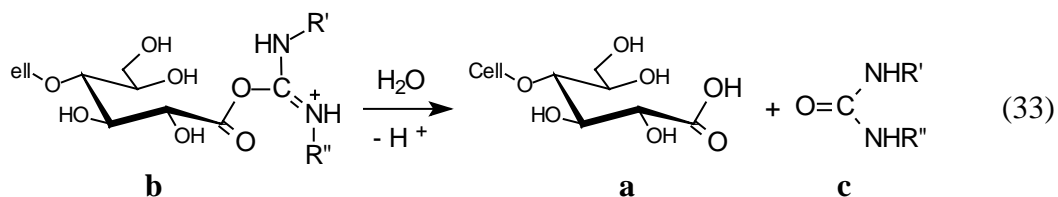
Durch die Anlagerung der Aktivierungskomponente N-(3-Dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimidhydrochlorid (EDC) kommt es zunächst nach Gleichung (30) zur Bildung eines O-Acylisoharnstoff-Derivates (**b**) als Zwischenstufe.

[illegible]

Als Nebenreaktion kann sich die Zwischenstufe nach Gleichung (32) auch in einen N-Acylharnstoff (**e**) umlagern. Diese Reaktion soll jedoch vorwiegend nur bei Abwesenheit von starken Nukleophilen eintreten.



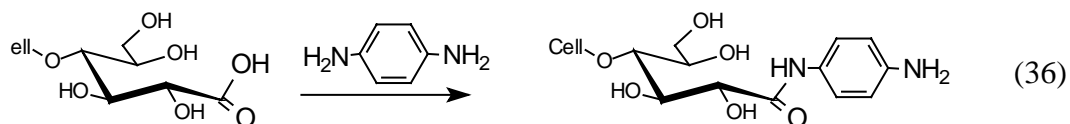
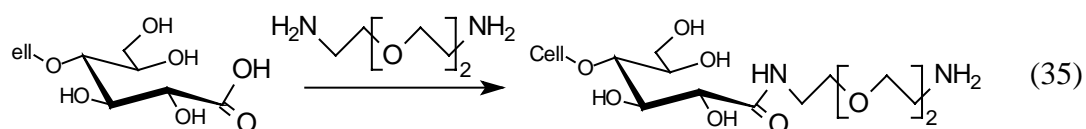
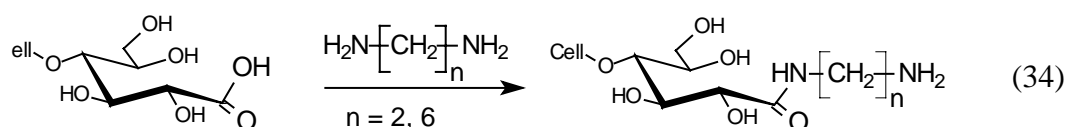
Zusätzlich verläuft eine weitere Nebenreaktion der Zwischenstufe mit Wasser im Verhältnis zur Bildung des N-Acetylarnstoffs (e) deutlich schneller ab, wobei sich die Carboxylgruppe zurückbildet und es nur zu einem Verbrauch der Aktivierungskomponente ohne weitere Nebenprodukte kommt.



Werden die Reaktionen bei pH 5 durchgeführt, so soll bei Anwesenheit der Amine insgesamt die Bildung der Säureamide nach Gleichung (31) aus dem O-Acylisoharnstoff (**b**) bevorzugt in hohen Ausbeuten eintreten.

4.3.1 Aminofunktionalisierung der oxidierten mikrokristallinen Cellulosen

Im folgenden wurde nun versucht, verschiedene aliphatische Diamine (34), ein Etheramin (35) und das aromatische 1,4-Phenylendiamin (36) mit den entsprechenden Carboxylgruppen der oxidierten mikrokristallinen Cellulosen nach dieser Methode umzusetzen, um hierdurch eine Funktionalisierung der Cellulosen an ihren Kettenenden mit Aminen zu erhalten.



Dabei wurde zu jedem dieser Versuche parallel ein Referenzversuch durchgeführt, bei dem jeweils dieselben Reaktionsbedingungen eingestellt wurden, jedoch ohne Zugabe der Carbodiimide als Aktivierungskomponente. Säureamide konnten somit bei den Vergleichsversuchen unter diesen Bedingungen nicht entstehen. Durch diese Vorgehensweise konnten mögliche Einflüsse auf die Substrate während der Reaktion bzw. bei der Reinigung der Reaktionsprodukte oder ein eventueller Restgehalt nicht umgesetzter Aminoverbindungen bei der Auswertung der Analysenergebnisse mit einbezogen werden.

Der Gehalt der eingeführten Diamine wurde hierbei wiederum sowohl durch die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl (n_N) als auch indirekt durch die kolorimetrische Metylenblau-Methode (n_{MB}) bestimmt (siehe Kapitel 4.1.1), wobei in diesem Fall die Carboxylgruppen durch die Bildung der Säureamide abnahmen. Die Umsätze der Reaktionen, deren Berechnung sich hier auf den Gehalt an sauren Gruppen der jeweiligen

Referenzprobe $n_{0, MB}$ bezogen, konnten nach Gleichung (37) und Gleichung (38) berechnet werden.

$$U_N = \frac{n_N}{n_{0, MB}} \cdot 100 \% \quad (37)$$

$$U_{COOH} = \frac{n_{MB}}{n_{0, MB}} \cdot 100 \% \quad (38)$$

Zur Beurteilung der Reaktivität der Diamine wurden wiederum zunächst Reaktionen mit oxidiertem Avicel® PH-101 durchgeführt. Im Anschluß daran erfolgte die Modifizierung der teilhydrolysierten Linters mit ausgewählten Diaminen.

In Tabelle 9 sind die erhaltenen Analysenergebnisse und die daraus berechneten Umsätze zusammengefaßt. Anhand der recht guten Übereinstimmung der jeweiligen Ergebnisse aus beiden voneinander unabhängigen Analysenmethoden konnte auch bei diesen Umsetzungen davon ausgegangen werden, daß die Reaktionen in erwarteter Weise abgelaufen sind.

Tabelle 9: Umsatzbestimmung nach Aminofunktionalisierung der oxidierten Avicel® PH-101 und der oxidierten mikrokristallinen Baumwollinters

oxidierte Cellulose	Reagenz	Kürzel der Reaktion	n_N ($n_{0, MB}$) / mmol kg ⁻¹	U_N / %	n_{MB} / mmol kg ⁻¹	U_{MB} / %
Avicel	Ethylendiamin (n = 2)	Avi-Ox-EDA	13,7 (32,9)	41,6	12,4	37,7
Avicel	1,6-Diaminohexan (n = 6)	Avi-Ox-DAH	5,3 (31,6)	16,8	4,1	13,0
Avicel	2,2'-(Ethylendioxy)-bis-(ethylamin)	Avi-Ox-EDEA	15,9 (35,2)	45,2	17,5	49,7
Avicel	1,4-Phenylendiamin	Avi-Ox-PDA	15,6 (32,1)	48,6	13,8	43,0
Linters MC	Ethylendiamin (n = 2)	LinMC-Ox-EDA	4,3 (30,1)	14,3	4,1	13,6
Linters MC	2,2'-(Ethylendioxy)-bis-(ethylamin)	LinMC-Ox-EDEA	5,8 (30,3)	19,1	6,4	21,1
Linters MC	1,4-Phenylendiamin	LinMC-Ox-PDA	6,1 (29,4)	20,7	5,1	17,3

Hohe Umsätze wurden hierbei mit dem Etheramin 2,2'-(Ethylendioxy)-bis-(ethylamin) (Avi-Ox-EDEA) erreicht. Durch die Oxogruppen in den Molekülen waren diese Verbindungen auch sehr gut im Reaktionsmedium Wasser löslich. Allerdings zeigten auch die

aromatischen 1,4-Phenylendiamine eine starke Neigung zur Bildung der Amide (Avi-Ox-PDA). Im Gegensatz zu der Funktionalisierung über Iminbindungen war diese sogar stärker als bei den Reaktionen der aliphatischen Diamine. So konnten fast 50 % der cellulosischen Carboxylgruppen der oxidierten Avicel[®] PH-101 umgesetzt werden. Bei der analogen Reaktion mit den oxidierten Linters erfolgte eine Funktionalisierung mit 1,4-Phenylendiamin an nur etwa 20 % der vorhandenen Carboxylgruppen. In Abbildung 36 sind diese Ergebnisse nochmals veranschaulicht.

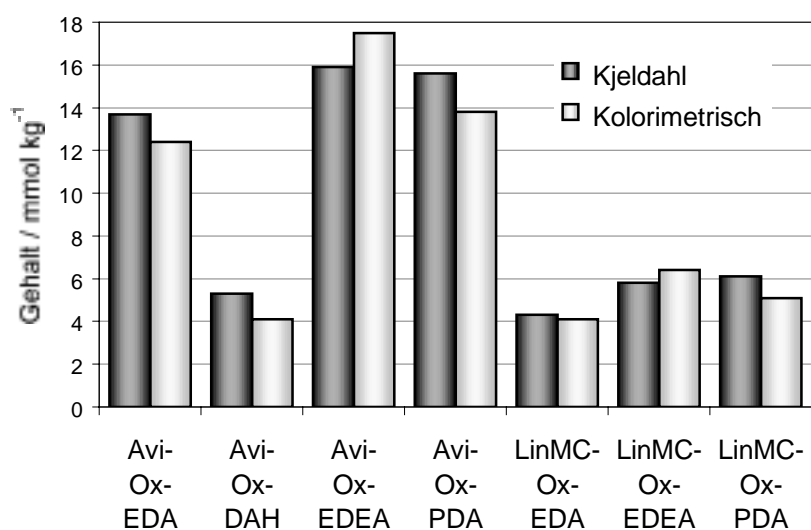


Abbildung 36: Gehalt der über Amidbindungen eingeführten Diamine bestimmt durch Stickstoffanalyse nach Kjeldahl bzw. durch kolorimetrische Analyse der Carboxylgruppen

Hieraus geht auch deutlich hervor, daß bei den Reaktionen mit 2,2'-(Ethylendioxy)-bis-(ethylamin) (Avi-Ox-EDEA und LinMC-Ox-EDEA) der Gehalt an eingeführten Etheraminen aus der Stickstoffbestimmung im Unterschied zu allen anderen kolorimetrisch bestimmten Umsetzungen, wenn auch nur in geringem Maße, niedriger war. Dieser Befund wurde als ein möglicher Hinweis auf eine teilweise eingetretene Doppelsubstitution der beiden endständigen Aminogruppen bewertet. Wenn je ein Molekül entsprechend mit zwei Carboxylgruppen der oxidierten Cellulose reagierte, würde dadurch der Stickstoffgehalt nicht im gleichen Maße zunehmen, wie es aus der Abnahme an sauren Gruppen zu erwarten wäre. Aufgrund der Länge der EDEA-Moleküle und deren guter Wasserlöslichkeit war bei diesen Verbindungen eine solche Disubstitution an benachbarte Carboxylendgruppen der Cellulose, wie sie in Abbildung 37 gezeigt ist, auch gut vorstellbar.

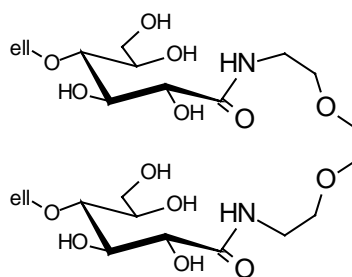


Abbildung 37: Schematische Darstellung einer gegebenenfalls eingetretenen Doppelsubstitution der endständigen Aminogruppen von EDEA bei der Umsetzung mit den endoxidierten Cellulosen

Insgesamt betrachtet führte diese Art der Aminofunktionalisierung mit Diaminen über die selektive Oxidation und anschließender Amidbildung bezogen auf den Gehalt an ursprünglich vorhandenen reduzierenden Endgruppen der Cellulose jedoch zu einer geringeren Anzahl an Umsetzungen, wenn die Ergebnisse mit denen aus der direkten Einführung der Diamine über Iminbindungen verglichen werden. So wurden am Beispiel der Reaktionen mit 1,4-Phenylendiamin bei beiden Cellulose Typen über die direkte Umsetzung deutlich mehr Endgruppen an den mikrokristallinen Cellulosen funktionalisiert als nach der zweistufigen Methode über die vorherige Oxidation (siehe Abbildung 38). Der erwähnte Vorteil der Amidbindung gegenüber eventueller pH-Einflüsse wurde jedoch schon diskutiert.

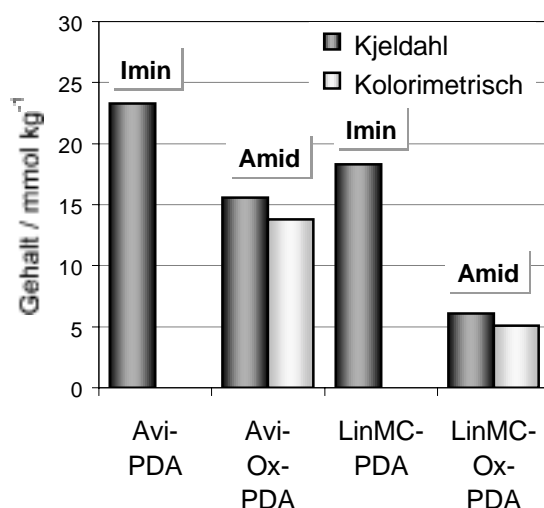


Abbildung 38: Gehalt der über Imin- und Amidbindungen eingeführten 1,4-Phenylendiamine bestimmt durch Stickstoffanalyse nach Kjeldahl bzw. durch kolorimetrische Analyse der Carboxylgruppen

5 Topochemische Polymerreaktionen an funktionalisierten mikrokristallinen Cellulosen

Nachdem es gelungen war, verschiedene Methoden zur Modifizierung der reduzierenden Endgruppen in den mikrokristallinen Cellulosen auszuarbeiten und dadurch gezielt funktionelle Gruppen einzuführen, waren zunächst die geforderten Voraussetzungen für eine Anbindung von Polymeren geschaffen. Es stellte sich nun die Frage, welche Arten von Polymeren sich gut für eine Kombination mit den endfunktionalisierten Cellulosepartikeln eignen sollten.

Als maßgebliches Auswahlkriterium wurde hierbei eine möglichst geringe Adsorptionsneigung der eingesetzten („grafting to“) bzw. sich bildenden („grafting from“) Polymeren zur Oberfläche der Cellulose gefordert. Dadurch sollte zum einen verhindert werden, daß während der Polymerreaktionen auch nicht gebundene Homopolymere möglicherweise über Dispersionskräfte, Ionenbindungen oder Wasserstoffbrückenbindungen unspezifisch an den Oberflächen adsorbieren. Zum anderen beeinflußt die Stärke der Adsorptionsneigung nach der Pfropfung insbesondere bei niedriger Pfropfausbeute auch die Konformation der terminal gebundenen Polymeren an der Oberfläche (vergleiche Kapitel 2.3.2). Um definierte Blockstrukturen zu erhalten, sollten sich die gepfropften Polymermoleküle nicht aufgrund starker Wechselwirkungen entlang der Cellulosepartikel niederschlagen, sondern nur an den Stirnflächen der Partikel als separate, differenzierende Blocksegmente vorliegen. Im Sinne der übergeordneten Fragestellung sollte eine ausgesprochene Makroblockstruktur angestrebt werden, die sich am ehesten für die Ausbildung einer höheren Überstruktur eignet.

Da außerdem die Oberflächenreaktionen möglichst in wäßrigen Systemen durchgeführt werden sollten, war eine weitere Bedingung eine gute Wasserlöslichkeit der verwendeten Prepolymeren für die Pfropfreaktionen bzw. der Monomeren für die Pfropfpolymerisationen.

5.1 Pfropfreaktion mit aminoterminierten Polyetherglykolen - „grafting to“

Polyglykolether, insbesondere Polyethylenglykole, mit niedrigen Molekulargewichten erfüllen zunächst die oben geforderten Auswahlkriterien für eine Kombination mit Cellu-

lose. Sie zeigen keine Adsorption an der Oberfläche von gebleichten Cellulosefasern^{125, 126} und lösen sich unabhängig vom Polymerisationsgrad gut in Wasser und in vielen organischen Lösemitteln, wobei ihre Wasserlöslichkeit mit steigendem Molekulargewicht abnimmt. Charakteristisch für diese Produkte ist die Inversion der Löslichkeit in Wasser mit steigender Temperatur. Die Hydrophilie kommt durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zum Lösungsmittel zustande, die bei höherer Temperatur wieder geschwächt wird¹²⁷. Des weiteren sind sie hydrolysebeständig, allerdings, besonders bei erhöhten Temperaturen, oxidationsempfindlich. Polyethylenglykole werden als toxikologisch unbedenklich eingestuft und sind bei niedrigen Molmassen bis 4000 g/mol bis zu 80 % biologisch abbaubar¹²⁸. Dies kann auch im Hinblick auf einen späteren Einsatz der „Cellulose-Polyglykolether-Blockcopolymere“ von Bedeutung sein.

In der Technik werden Polyglykolether mit ihren reaktiven endständigen Hydroxylgruppen häufig als Zwischenprodukte (Prepolymere) zur Herstellung von molekularen Blockcopolymeren eingesetzt. Zudem gibt es eine Reihe von Untersuchungen, bei denen Polyglykolether zur Modifizierung der verschiedensten Oberflächen verwendet werden. Beispielsweise lassen sich Substratoberflächen durch das Aufpfropfen von Polyetherketten (Molekulargewichte bis zu 5000 g/mol) über deren Endgruppen gegen eine Adsorption von Proteinen schützen¹²⁹.

Da jedoch die Oberfläche der Cellulose überwiegend aus Hydroxylgruppen besteht, können die endständigen OH-Gruppen der Polyglykolether nicht selektiv an die funktionalisierten Endgruppen der Cellulosen gekoppelt werden, weil unter geeigneten Reaktionsbedingungen auch cellulosische OH-Gruppen mit den aktivierten Endgruppen reagieren würden. Als zu pfpfropfende Polymere wurden daher aminoterminierte Polyglykolether eingesetzt, die sowohl mit verschiedenen Molmassen als auch mit unterschiedlichen Endgruppen erhältlich sind. Als niedermolekulare Modellschubstanz wurde zudem das Etheramin 2,2'-(Ethyldioxy)-bis-(ethylamin) untersucht (siehe Abbildung 39).

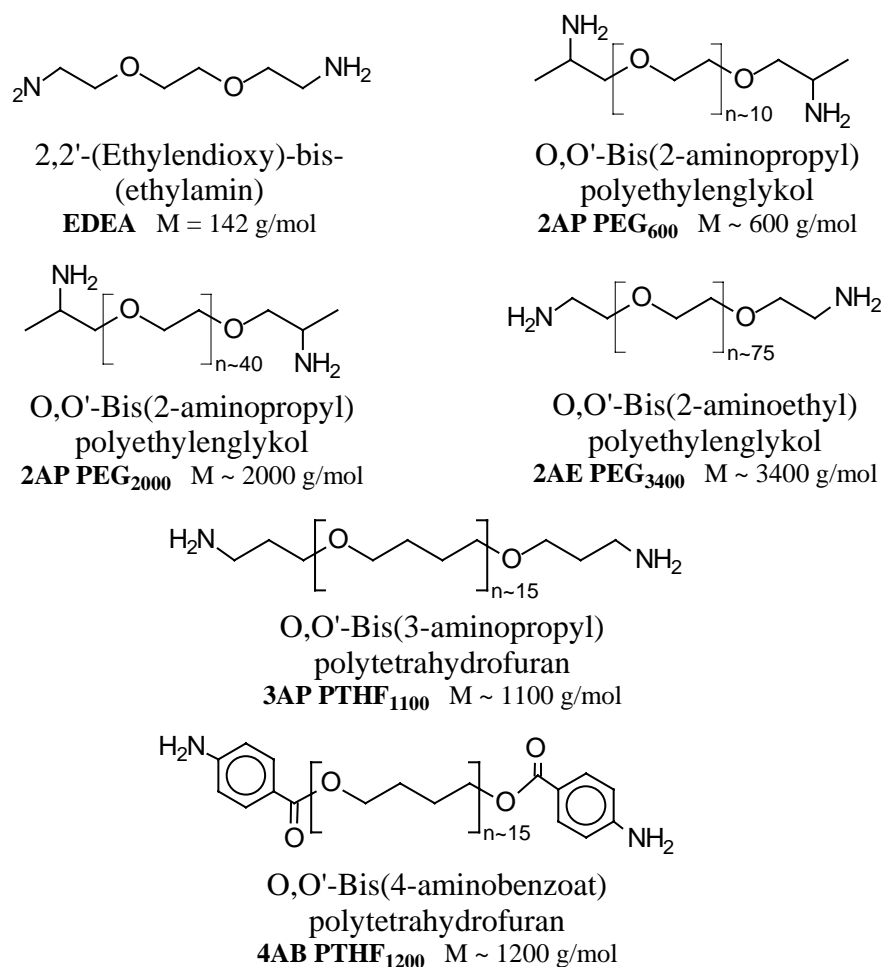
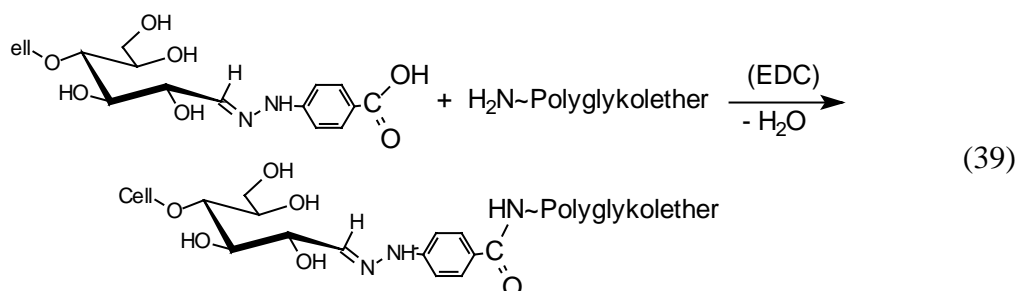


Abbildung 39: Verwendete aminoterminierte Polyglykolether und Etheramine zur Kopplung an endfunktionalisierte mikrokristalline Cellulosen nach der „grafting to“-Methode

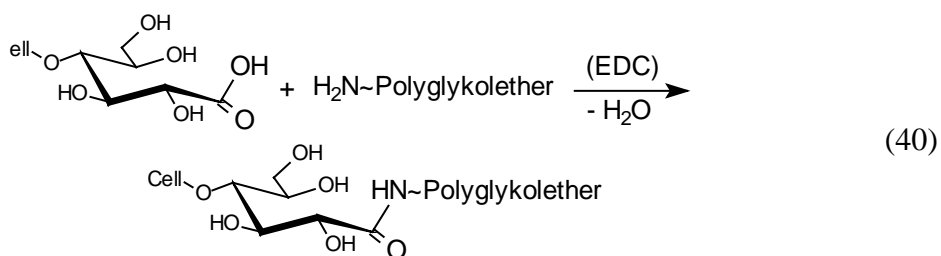
5.1.1 Synthesekonzepte zur Pfropfung aminoterminierter Polyetherglykole

Für eine Kopplung dieser aminoterminierten Polyglykolether an die reduzierenden Endgruppen der mikrokristallinen Cellulosen ergaben sich anhand der bisherigen Untersuchungen verschiedene Möglichkeiten. Es erwies sich dabei als sinnvoll, zunächst die Celluloseendgruppen selektiv mit Carboxylgruppen zu funktionalisieren. Durch diese Vorgehensweise war eine anschließende Anbindung der terminalen Aminogruppen der Polyglykolether über Säureamidbindung möglich. Entsprechend den Ergebnissen der Untersuchungen zur Aminofunktionalisierung der selektiv oxidierten Cellulosen konnten hierzu wieder Carbodiimide (EDC) zur Bindungsbildung verwendet werden (vergleiche Kapitel 4.3).

Als carboxylterminierte Cellulosen standen einerseits die über Imin- bzw. Hydrazonbindungen funktionalisierten Cellulosen zu Verfügung. Da die höchsten Umsetzungen der reduzierenden Endgruppen bei diesen Reaktionen mit 4-Hydrazinobenzoesäure erreicht werden konnten, wurden diese Produkte für eine Kopplungsreaktion entsprechend Gleichung (39) ausgewählt.



Eine Alternative dazu stellte die Pfropfung der Polyglykolether mit den Carbodiimiden direkt an die selektiv oxidierten Cellulosen nach Gleichung (40) dar.



5.1.2 Umsatzbestimmung der Pfropfreaktionen

Aufgrund der beschriebenen Vorteile der teilhydrolysierten mikrokristallinen Linters (LinMC) gegenüber Avicel[®] PH-101 wurden im weiteren nur diese Cellulosen als Ausgangssubstrat verwendet. Für die Pfropfreaktionen kamen daher die Produkte LinMC-HBS (siehe Seite 54) und LinMC-Ox (siehe Seite 62) als carboxylfunktionalisierte Cellulosen zur Anwendung.

Die Umsatzbestimmung der Kopplungsreaktionen erfolgte wie bisher aus dem Gesamtstickstoffgehalt (Zunahme durch stickstoffhaltige, gepfropfte Polymeren) und dem Gehalt an sauren Gruppen (Abnahme aufgrund Amidbildung) entsprechend den in Kapitel 4.3.1 beschriebenen Methoden. Dabei wurden wieder zu allen Reaktionen parallel Referenzversuche durchgeführt, bei denen die modifizierten Cellulosen zusammen mit den Polymeren den gleichen Reaktionsbedingungen ausgesetzt waren,

jedoch ohne Zugabe von Carbodiimid als Kopplungsreagenz. Eine Kopplung über Amidbindungen war somit unter den gegebenen Bedingungen nicht möglich. Durch diese Vorgehensweise konnte ausgeschlossen werden, daß nennenswerte Mengen von stickstoffhaltigen Polyglykolethern nur adsorptiv an der Cellulose hafteten und zu fehlerhaften Analysenergebnissen führten. Der Gehalt an gepfropften Polymeren ergab sich dann aus den jeweiligen Differenzen beider Versuche.

Die Umsetzung der carboxylfunktionalisierten Cellulosen nach den beiden beschriebenen Synthesewegen wurde zunächst nur mit der Modellsubstanz EDEA und einem der Polyethylenglykole (2AP PEG₂₀₀₀) durchgeführt. Dadurch sollte erst einmal die Eignung dieser unterschiedlichen Methoden geprüft werden. Die hierbei erreichten Pfropfausbeuten mit den entsprechenden Umsatzzahlen sind in Tabelle 10 aufgeführt und in Abbildung 40 graphisch veranschaulicht.

Tabelle 10: Umsatzbestimmung nach Pfropfreaktionen verschiedener carboxyl-terminierter mikrokristalliner Linters mit Modellsubstanz EDEA und Polyethylenglykol 2AP PEG₂₀₀₀

carboxyl-terminierte Cellulose	Polyglykolether bzw. Etheramin	Kürzel der Reaktion	n_N ($n_{0, MB}$) / mmol kg ⁻¹	U_N / %	n_{MB} / mmol kg ⁻¹	U_{MB} / %
LinMC-HBS	2,2'-(Ethylen-dioxy)-bis-(ethylamin)	LinMC-HBS-EDEA	11,8 (29,7)	39,7	13,4	45,1
LinMC-Ox	2,2'-(Ethylen-dioxy)-bis-(ethylamin)	LinMC-Ox-EDEA	5,8 (30,3)	19,1	6,4	21,1
LinMC-HBS	O,O'-Bis(2-amino-propyl)polyethylenglykol	LinMC-HBS-2AP PEG ₂₀₀₀	9,0 (28,6)	31,5	10,5	36,7
LinMC-Ox	O,O'-Bis(2-amino-propyl)polyethylenglykol	LinMC-Ox-2AP PEG ₂₀₀₀	2,5 (30,2)	8,2	2,8	9,3

In der Tabelle bedeuten n_N und U_N wiederum die jeweiligen molaren Anteile bzw. Umsätze der eingeführten Verbindungen bestimmt aus den Stickstoffanalysen, und n_{MB} bzw. U_{MB} diejenigen, die sich aus den kolorimetrischen Analysen der sauren Gruppen mit Methylenblau ergaben. Der Gehalt an sauren Gruppen der entsprechenden Referenzversuche $n_{0, MB}$ diente zur Umsatzbestimmung (Berechnung siehe Kapitel 4.3.1).

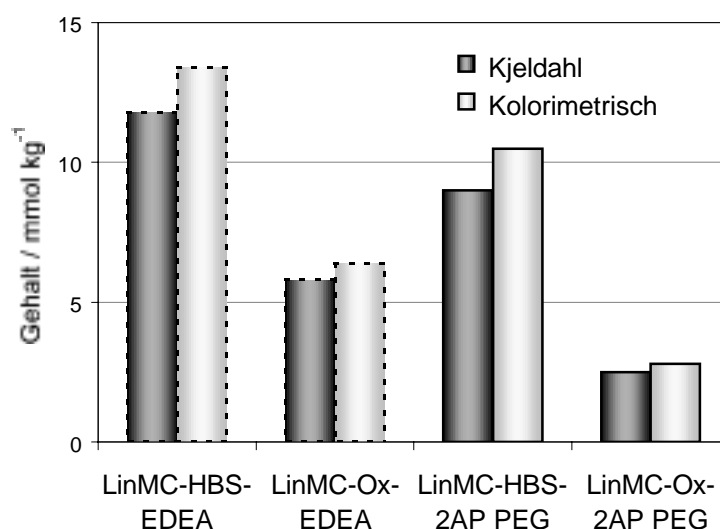


Abbildung 40: Molarer Anteil der auf verschiedene Carboxylcellulosen gepfropften Modellschubstanz EDEA (· · ·) und Polyethylenglykol 2AP PEG₂₀₀₀ (—) bestimmt durch Stickstoffanalyse nach Kjeldahl bzw. durch kolorimetrische Analyse der Carboxylgruppen

Die Ergebnisse zeigen, daß eine direkte Kopplung der Verbindungen an die endoxidierten Cellulosen in beiden Fällen zu deutlich geringeren Umsetzungen führte. Trotz der geringeren Acidität der aromatischen Carboxylgruppen bei der Hydrazinbenzoesäure (4-Aminobenzoessäure: $pK_a = 4,65$) im Vergleich zu den Carboxylgruppen, die direkt am Celluloserückgrat hängen (D-Gluconsäure: $pK_a = 3,60$), könnte eine bessere Zugänglichkeit zu den reaktiven Carboxylgruppen durch die von der Oberfläche herausragenden Phenylgruppen entsprechend einer Spacerung die Reaktionen entscheidend beeinflußt haben.

Aus einem Vergleich der Ergebnisse geht weiterhin hervor, daß sich hier bei allen Umsetzungen erneut wieder höhere scheinbare Pfropfgehalte aus der kolorimetrischen Analyse der sauren Gruppen ergaben, verglichen mit denen aus der Stickstoffbestimmung. Diese Feststellung konnte auch in diesem Fall mit einer teilweise erfolgten Doppelsubstitution der beiden Aminoendgruppen der Polyetherketten begründet werden, die demzufolge zu einer erhöhten Umsatzberechnung aus den Ergebnissen der kolorimetrischen Analyse führte (vergleiche Versuche Avi-Ox-EDEA und LinMC-Ox-EDEA aus Kapitel 4.3.1).

Werden die Meßergebnisse aus beiden Analysenmethoden als jeweils präzise angenommen, läßt sich aus der Differenz beider Pfropfgehalte sogar ein prozentualer Anteil an Doppelsubstitution D nach Gleichung (41) berechnen.

$$D = \frac{n_{MB} - n_N}{n_N} \cdot 100 \% \quad (41)$$

Wie in Tabelle 11 zu sehen ist, führten demnach die Pfropfreaktionen an den oxidierten mikrokristallinen Cellulosen im Vergleich zu den mit 4-Hydrazinbenzoesäure modifizierten Cellulosen sowohl mit der Modellverbindung EDEA als auch mit dem Polyethylenglykol 2AP PEG₂₀₀₀ zu einem kleineren Anteil an Doppelsubstitutionen.

Tabelle 11: Theoretische Anzahl an Doppelsubstitutionen bei dem Vergleich der beiden untersuchten Pfropfmethoden

Kürzel der Pfropfreaktion	D / %
LinMC-HBS-EDEA	13,6
LinMC-Ox-EDEA	10,3
LinMC-HBS-2AP PEG ₂₀₀₀	16,7
LinMC-Ox-2AP PEG ₂₀₀₀	12,0

Da jedoch insgesamt bei der Verwendung der carboxylfunktionalisierten Linters LinMC-HBS deutlich höhere Anteile an gepfropften Verbindungen erreicht werden konnten, wurde diese Cellulose für die weiteren Untersuchungen als Ausgangsmaterial verwendet.

Hierbei sollte nun untersucht werden, wie sich die Pfropfausbeute durch die Art der Polyglykolether beziehungsweise durch deren Molekulargewicht beeinflussen läßt. Dazu wurden auch die weiteren, in Abbildung 39 aufgeführten aminoterminierten Polyethylenglykole und Polytetrahydrofurane mit LinMC-HBS umgesetzt und entsprechend analysiert (siehe Tabelle 12).

Tabelle 12: Umsatzbestimmung nach Pfropfreaktionen der Carboxylcellulosen

LinMC-HBS mit verschiedenen Polyglykolethern

Polyglykolether bzw. Etheramin	Kürzel der Reaktion	n_N ($n_{0, MB}$) / mmol kg ⁻¹	U_N / %	g_N / mg g ⁻¹	n_{MB} / mmol kg ⁻¹	U_{MB} / %	g_{MB} / mg g ⁻¹
2,2'-(Ethylen- dioxy)-bis- (ethylamin)	LinMC-HBS- EDEA	11,8 (29,7)	39,7	1,7	13,4	45,1	1,9
O,O'-Bis(2-amino- propyl)poly- ethylenglykol	LinMC-HBS- 2AP PEG ₆₀₀	9,6 (26,8)	35,8	5,8	11,1	41,4	6,6
O,O'-Bis(2-amino- propyl)poly- ethylenglykol	LinMC-HBS- 2AP PEG ₂₀₀₀	9,0 (28,6)	31,5	18,0	10,5	36,7	21,0
O,O'-Bis(2-amino- ethyl)poly- ethylenglykol	LinMC-HBS- 2AE PEG ₃₄₀₀	7,6 (26,3)	28,9	25,8	9,5	36,1	32,3
O,O'-Bis(3-amino- propyl)poly- tetrahydrofuran	LinMC-HBS- 3AP PTHF ₁₁₀₀	8,1 (26,3)	30,8	8,9	9,7	36,9	10,7
O,O'-Bis(4-amino- benzoat)poly- tetrahydrofuran	LinMC-HBS- 4AB PTHF ₁₂₀₀	7,7 (24,3)	31,7	9,2	9,2	37,8	11,0

Neben den bisherigen Methoden zur Auswertung der Analysen sind in der fünften und achten Spalte dieser Tabelle zusätzlich noch die Gewichtsanteile der gepfropften Polyglykolether g_N und g_{MB} (in mg Polymer pro g Cellulose) eingetragen, die sich jeweils aus dem molaren Gehalt und der entsprechenden Molmasse der gepfropften Polymeren berechnen lassen.

Zunächst sind in Abbildung 41 jedoch wieder die molaren Anteile aus den durchgeführten Versuchen dargestellt, durch die der Einfluß der verschiedenartigen Polyglykolether auf die Pfropfausbeute gezeigt wird.

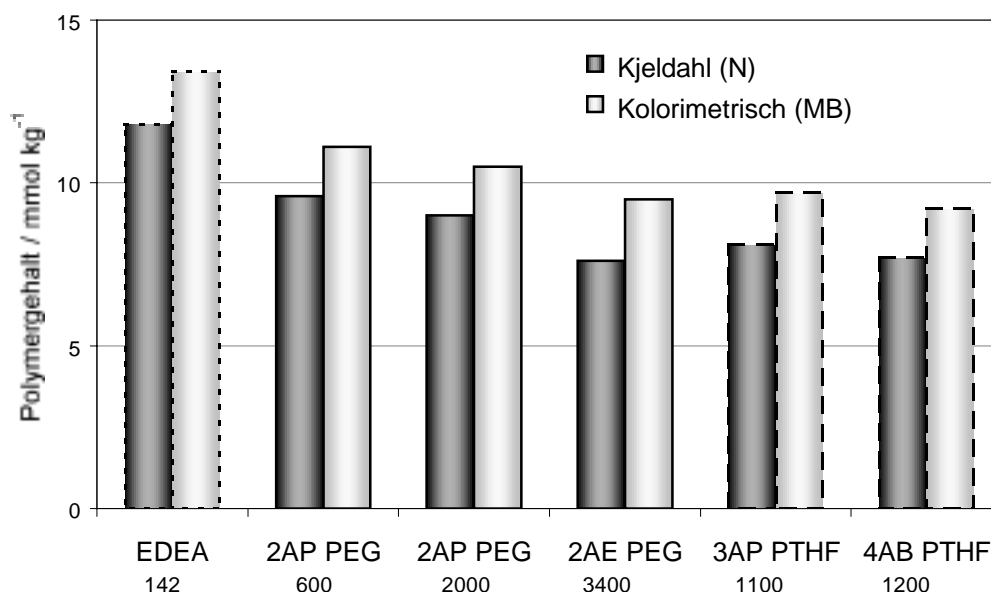


Abbildung 41: Molarer Anteil der auf LinMC-HBS gepfropften Modellsubstanz ($\cdot \cdot \cdot$), Polyethylenglykole (\rightarrow) und Polytetrahydrofurane ($---$) bestimmt durch Stickstoffanalyse nach Kjeldahl bzw. durch kolorimetrische Analyse der Carboxylgruppen

Bei diesen Untersuchungen war allerdings nur im geringen Maße eine Abhängigkeit des Pfropfgrades von der Molmasse und der Art der Polyglykolether zu erkennen. Die Unterschiede der einzelnen Analysenergebnisse lagen dabei fast schon im Bereich der Meßfehler. Es zeigte sich jedoch eine leichte Tendenz, da mit der Modellsubstanz (LinMC-HBS-EDEA) die höchsten Umsetzungen erreicht wurden und mit zunehmender Kettenlänge der eingeführten Polyethylenglykole eine geringfügige Abnahme der molaren Gesamtmenge resultierte.

Die Pfropfreaktionen mit aminoterminalisierten Polytetrahydrofuranen (LinMC-HBS-3AP PTHF und LinMC-HBS-4AB PTHF) führten hingegen im Vergleich zum höhermolekularen 2AP PEG₂₀₀₀ zu etwas kleineren Umsätzen. Diese Ergebnisse waren eventuell bedingt durch die schlechtere Löslichkeit und damit höheren Knäuelichte der PTHF - Moleküle in Wasser.

Wird wiederum die theoretische Anzahl der erfolgten Doppelsubstitutionen nach Gleichung (41) berechnet, so zeigt sich in der Reihe der Polyethylenglykole eine Zunahme der Substitution der zweiten Amino-Endgruppe mit steigender Kettenlänge der

Polymeren (siehe Tabelle 13). Möglicherweise erhöht sich die Wahrscheinlichkeit einer solchen Doppelsubstitution mit zunehmender Molmasse unter anderem durch das größere ausgeschlossene Volumen der schon einseitig gepfropften Makromoleküle. Da bei den Polytetrahydrofuranen ein verhältnismäßig hoher Anteil an zweifachen Substitutionen gefunden wurde, scheint auch der Lösungszustand der Polymeren diesen Effekt zu beeinflussen.

Tabelle 13: Theoretische Anzahl an Doppelsubstitutionen D in Abhängigkeit von der Art der gepfropften Polyglykolether

Kürzel der Pfropfreaktion	D / %
LinMC-HBS-EDEA	13,6
LinMC-HBS-2AP PEG ₆₀₀	15,6
LinMC-HBS-2AP PEG ₂₀₀₀	16,7
LinMC-HBS-2AE PEG ₃₄₀₀	25,0
LinMC-HBS-3AP PTHF ₁₁₀₀	19,7
LinMC-HBS-4AB PTHF ₁₂₀₀	19,5

Werden jedoch die berechneten Gewichtsanteile g_N und g_{MB} der gepfropften Polymeren aus Tabelle 12 betrachtet, so geht daraus hervor, daß diese unabhängig von Art und Kettenlänge der hier verwendeten Polyglykolether mit steigender Molmasse signifikant zunahm (siehe Abbildung 42). So wurden beispielsweise bei der Kopplung mit 2AE PEG₃₄₀₀ gemittelt 8,6 mmol/kg und somit 29,3 mg/g Polymerelemente gepfropft. Dies entspricht knapp 3,0 Gew.-% Polymer bezogen auf Cellulose. Bei der Modellschubstanz liegt das Verhältnis Etheramin zu Cellulose hingegen nur bei etwa 0,2 Gew.-%.

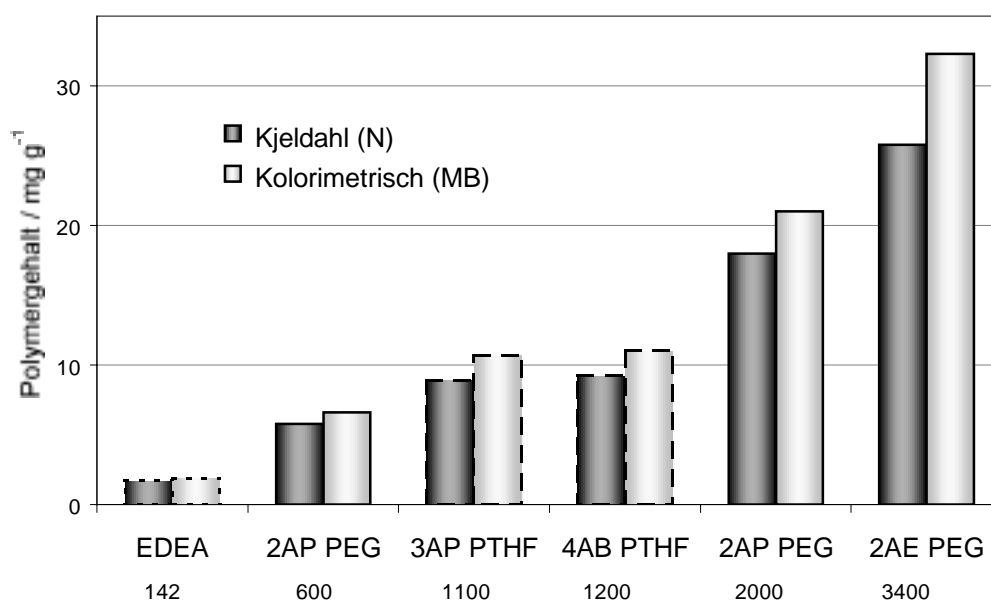


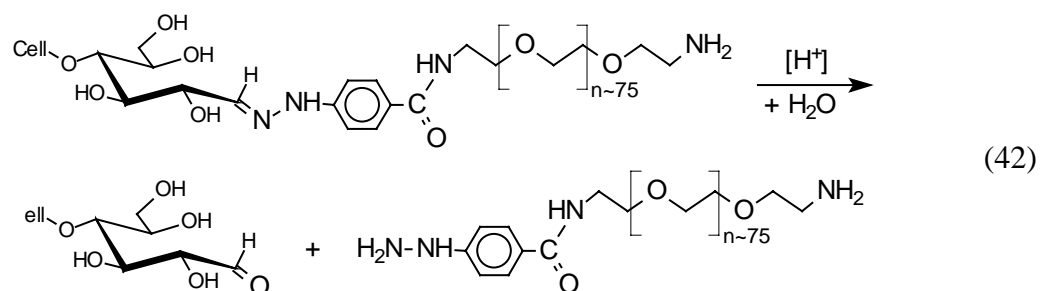
Abbildung 42: Gewichtsanteil der auf LinMC-HBS gepfropften Modellschubstanz (· · ·), Polyethylenglykole (—) und Polytetrahydrofurane (---) bestimmt durch Stickstoffanalyse nach Kjeldahl bzw. durch kolorimetrische Analyse der Carboxylgruppen (sortiert nach ansteigender Molmasse)

Zusammengefaßt kann anhand dieser Ergebnisse festgestellt werden, daß zumindest bei den hier untersuchten Polyglykolethern die Kettenlänge und Art der zu pfropfenden Polymeren noch keinen entscheidenden Einfluß auf den Verlauf der Pfropfreaktion bezüglich der Anzahl der Umsetzungen ausübten. Erst bei Polymeren mit höheren Molekulargewichten wird sicherlich der Umsatz der Pfropfung durch den Raumbedarf schon gepfropfter Polymere bzw. durch die verringerte Reaktivität der Endgruppen im Polymerknäuel deutlich beeinträchtigt werden, so daß letztendlich auch der Gewichtsanteil der gepfropften Polymermoleküle einem Maximum entgegengehen wird (vergleiche Kapitel 2.3.2). Höhermolekulare Polyglykolether mit endständigen Amino- gruppen waren allerdings nicht erhältlich.

Um gegebenenfalls strukturbildende Eigenschaften der heterogenen Cellulosepartikel erhalten zu können, sollte insgesamt ein möglichst hoher Gewichtsanteil an gepfropftem Polymer erreicht werden. Da sich dieser bei den hier durchgeführten Untersuchungen durch die Verwendung von O,O'-Bis(2-aminoethyl)polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht von 3400 g/mol ergab, wurde das daraus resultierende Pfropfprodukt LinMC-HBS-2AE PEG₃₄₀₀ im folgenden noch eingehender untersucht.

5.1.3 Gelpermeationschromatographische Untersuchungen der Pfropfreaktion

Mit verdünnten, wäßrigen Säuren können Imine und Hydrazone selektiv hydrolysiert werden. Daher war es möglich, die Hydrazonbindungen zwischen den reduzierenden Endgruppen der mikrokristallinen Cellulose und der 4-Hydrazinbenzoesäure gezielt zu spalten, wobei gemäß Gleichung (42) die gepfropften Polymeren nachträglich wieder abgetrennt werden konnten.



Da hierbei die Amidbindung zwischen der aromatischen Carboxylgruppe und den Amino-Endgruppen der Polyglykolether unter solchen Bedingungen nicht hydrolysiert wurden, trugen anschließend die Polymeren teils aromatische Endgruppen. Neben den abgetrennten Polymeren ging jedoch zusätzlich auch nicht umgesetzte 4-Hydrazinbenzoesäure, an der zuvor keine Pfropfung erfolgt war, durch die Hydrolyse wieder in Lösung. Die zurückgewonnenen „reinen“ Cellulosen, die ebenfalls unter diesen Bedingungen keiner Hydrolyse unterliegen sollten, ließen sich im Anschluß durch Filtration leicht abtrennen.

Durch solche Untersuchungen war es im Gegensatz zu den bisher durchgeführten Analysenmethoden möglich, durch eine anschließende qualitative und quantitative Analyse der Filtrate einen direkten Nachweis der erfolgten Pfropfreaktionen zu führen. Es mußte allerdings ausgeschlossen werden können, daß bei diesen Untersuchungen die im Filtrat befindlichen Polymeren auch tatsächlich zuvor kovalent an der Cellulose gebunden waren und nicht nur an den Partikeln adsorbiert vorlagen und während der Hydrolyse in Lösung gingen. Es wurde daher so vorgegangen, daß jeweils exakte Mengen sowohl der gepfropften Linters LinMC-HBS-2AE PEG₃₄₀₀ als auch der Produkte aus dem im vorherigen Kapitel beschriebenen Referenzversuch (Reaktion von LinMC-HBS mit 2AE PEG₃₄₀₀, jedoch ohne Carbodiimid als Kopplungsreagenz) den Hydrolysebedingungen ausgesetzt wurden. Die Filtrate wurden anschließend neutralisiert, gefriergetrocknet, jeweils in gleichen Mengen an Eluent (Phosphatpuffer)

gelöst und gelchromatographisch vermessen. Würden hierbei auch Polymere im Filtrat der Referenzprobe nachgewiesen werden, so wäre dies ein Beweis, daß auch an der Cellulose adsorbierte Polyethylenglykol-Moleküle vorhanden waren.

Parallel dazu wurden zum Vergleich auch die Polyethylenglykole O,O'-Bis(2-aminoethyl)polyethylenglykol (2AE-PEG₃₄₀₀) und 4-Hydrazinbenzoesäuren (HBS) entsprechend vorbehandelt und mittels GPC untersucht. Die hierbei resultierenden Elugramme der aufbereiteten Hydrolysate und die der Filtrate der hydrolysierten Cellulosen sind in Abbildung 43 und Abbildung 44 dargestellt.

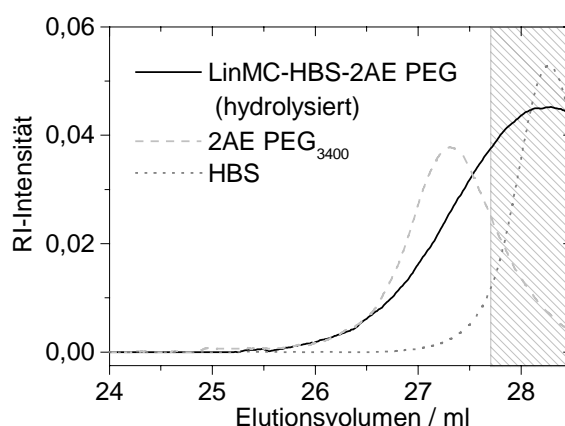


Abbildung 43: Elugramme des Filtrates der hydrolysierten Cellulose LinMC-HBS-2AE PEG₃₄₀₀ und der entsprechend vorbehandelten Polyethylenglykole und 4-Hydrazinbenzoesäuren

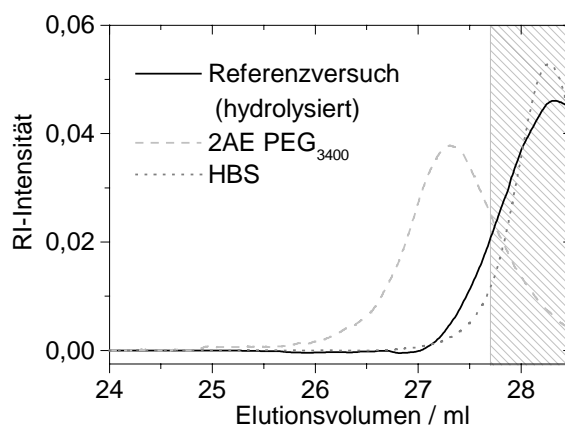


Abbildung 44: Elugramme des Filtrates der Referenzprobe und der entsprechend vorbehandelten Polyethylenglykole und 4-Hydrazinbenzoesäuren

Wie sich aus Vorversuchen zur Kalibrierung der GPC mit unter anderem oligomeren Etherglykolen herausstellte, war die Trennleistung der verwendeten Säulen nicht für niedermolekulare Verbindungen ausgelegt. Weiterhin zeigten sich im Bereich niedriger Molmassen sogenannte Salzpeaks, die sich durch eine höhere Salzkonzentration in den hydrolysierten Proben im Vergleich zur Konzentration des Eluenten ergeben konnten. Es wurden daher bei den erhaltenen Kurven die Bereiche mit einem Elutionsvolumen von mehr als 27,7 ml nur am Rande zur Auswertung berücksichtigt (schraffierte Flächen).

Bei einem Vergleich des Kurvenverlaufs der hydrolysierten Probe mit denen der Komponenten 2AE-PEG₃₄₀₀ und HBS geht jedoch aus Abbildung 43 hinreichend genau hervor, daß sich die Probenkurve theoretisch aus einer Kombination der beiden Einzelverbindungen zusammensetzen läßt. Da hierbei die Signale im Bereich der höheren Molekulargewichte nur von vorhandenen Polymermolekülen herrühren konnten, mußten somit im Filtrat neben der HBS auch Polyethylenglykoether vorhanden gewesen sein.

Aus dem Elugramm des Filtrates aus dem Referenzversuch (Abbildung 44) konnten hingegen keine Signale von Polymeren mit vergleichbarer Molmasse der eingesetzten 2AE PEG₃₄₀₀ nachgewiesen werden. Dabei entspricht die Kurve in erster Näherung dem Verlauf der 4-Hydrazinobenzoesäure.

Es zeigte sich somit, daß unter den angewandten Reaktionsbedingungen der Pfropfreaktionen keine beziehungsweise keine nachweisliche Adsorption der Polyglykoether stattgefunden hatte, wie es so auch in der Literatur beschrieben ist^{125, 126}. Folglich ließen sich die aufgetretenen Signale der hydrolysierten Cellulose LinMC-HBS-2AE PEG₃₄₀₀ im Molmassenbereich der Polymeren nur durch kovalent gebundene Polyethylenglykole im Pfropfprodukt erklären, was zu beweisen war.

Durch quantitative Untersuchung war es zudem möglich, auch den Pfropfgehalt der gebundenen Polymeren zu bestimmen. Da zur Hydrolyse der gepfropften Cellulose und des Referenzversuches von den gleichen Einwaagen ausgegangen wurde, ließ sich aus der Differenz der entsprechenden Kurvenverläufe der Hydrolysefiltrate das Elugramm der abgespaltenen Polymeren ohne die Überlagerung von noch vorhandenen Hydrolyseabbauprodukten näherungsweise simulieren (siehe Abbildung 45).

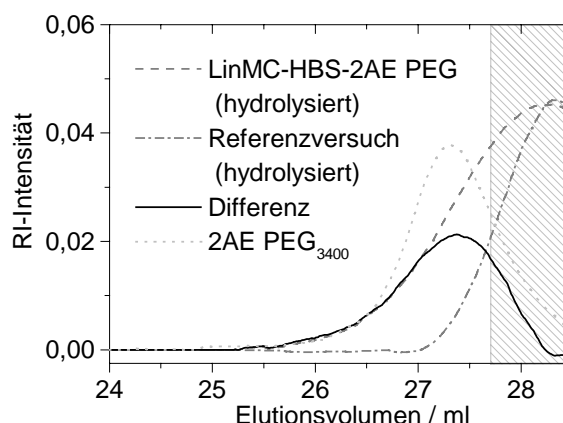


Abbildung 45: Berechnetes Elugramm der abgespaltenen Polymeren durch Differenzbildung der Elugramme aus den Filtraten der hydrolysierten Cellulose LinMC-HBS-2AE PEG₃₄₀₀ und des entsprechenden Referenzversuchs

Zur quantitativen Auswertung dieser Differenzkurve mußte zunächst eine konzentrationsabhängige Kalibrierung der GPC mit den verwendeten aminoterminalisierten Polyethylenglykolen durchgeführt werden. Hierzu wurden die Elugramme der Polymeren in unterschiedlichen Konzentrationen aufgenommen (siehe Abbildung 46).

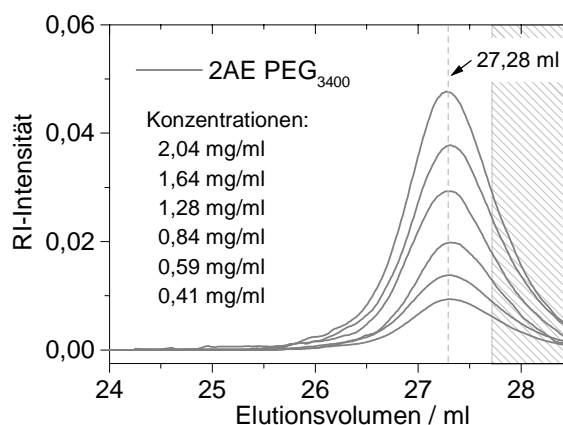


Abbildung 46: Elugramme der Polyethylenglykole 2AE PEG₃₄₀₀ mit verschiedenen Konzentrationen

Da wie erwähnt bei den Chromatogrammen bei Elutionszeiten größer 27,7 ml keine signifikanten Aussagen über die Molmasse und die entsprechenden Konzentrationen gemacht werden konnten, erfolgte auch hier die Auswertung der Signale durch Integration der Flächen nur bis zum Maximum der Kurven bei 27,28 ml. Bei einer Auf-

tragung der berechneten Flächen gegen die entsprechende Konzentration ergab sich daraus die in Abbildung 47 dargestellte Kalibrierungskurve.

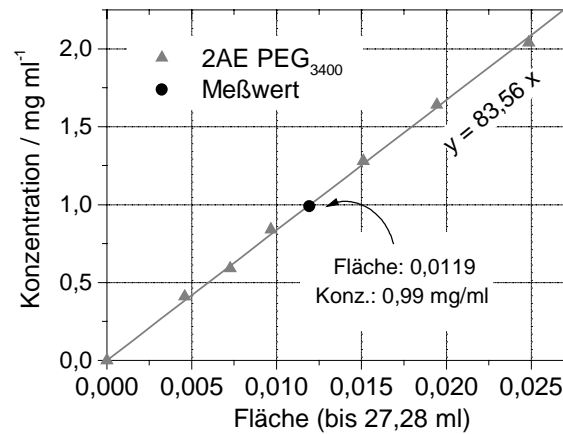


Abbildung 47: Kalibrierungskurve zur quantitativen Bestimmung der Polyethyenglykole 2AE PEG₃₄₀₀ im Pfropfprodukt LinMC-HBS-2AE PEG₃₄₀₀ und Meßwert aus integrierter Differenzkurve

Durch entsprechende Integration der Differenzkurve der hydrolysierten Proben konnte hieraus die Konzentration der abgetrennten Polyethylenglykole im Filtrat bestimmt werden, woraus sich letztendlich der Gewichtsanteil g_{GPC} an gepfropften Polymeren im Produkt LinMC-HBS-2AE PEG₃₄₀₀ nach Gleichung (43) ergab.

$$g_{\text{GPC}} = \frac{c_{\text{Mess}} \cdot V_{\text{Eluent}}}{m_{\text{Probe}}} \quad (43)$$

c_{Mess} : Konzentration der Probe aus GPC-Messung / mg ml^{-1}

V_{Eluent} : zugegebener Eluent zum gefriergetrockneten Hydrolysefiltrat / ml

m_{Probe} : Einwaage der Probe vor Hydrolyse / g

Da für diese Untersuchung genau 0,25 g der Probe hydrolysiert wurden und das Filtrat nach der Gefriertrocknung in 6 ml Eluent gelöst wurde, berechnete sich ein Gewichtsanteil des ursprünglich gepfropften Polyethylenglykols von 23,8 mg/g Cellulose. Aus der entsprechenden Molmasse ließ sich hieraus auch wieder der molare Polymeranteil mit $n_{\text{GPC}} = 7,0 \text{ mmol/kg}$ berechnen.

In Tabelle 14 sind die aus allen angewandten Nachweismethoden erhaltenen Ergebnisse der Analyse des Pfropfproduktes LinMC-HBS-2AE PEG₃₄₀₀ nochmals zusammengefaßt.

Tabelle 14: Vergleich der Analysenergebnisse zur Bestimmung des Pfropfgehalts im Produkt LinMC-HBS-2AE PEG

Analysenmethode	molarer Anteil / mmol kg ⁻¹	Gewichtsanteil / mg g ⁻¹
GPC (nach Hydrolyse)	n _{GPC} : 7,0	g _{GPC} : 23,8
Kjeldahl: Stickstoffbestimmung	n _N : 7,6	g _N : 25,8
kolorimetrisch: saure Gruppen	n _{MB} : 9,5	g _{MB} : 32,3

Trotz der möglichen Fehlerquellen, die bei den gelchromatographischen Untersuchungen während der Aufarbeitung der Hydrolysefiltrate beziehungsweise bei der Aufnahme und Auswertung der GPC-Kurven auftreten konnten, stellte sich auch dieses Verfahren als eine weitere geeignete Methode zur direkten Analyse der Pfropfprodukte heraus. Dabei liegen die erhaltenen Ergebnisse nur geringfügig niedriger als diejenigen, die durch die Bestimmung des Stickstoffgehalts ermittelt wurden. Die höheren Werte, die aus den kolorimetrischen Analysen resultierten, wurden durch eine mögliche Doppelsubstitution bereits erklärt.

5.2 Radikalische Pfropfpolymerisation mit Acrylamid - „grafting from“

Eine Alternative zu den Pfropfreaktionen mit Prepolymeren war durch die direkte Synthese von Polymeren an den reduzierenden Endgruppen der mikrokristallinen Cellulosen nach der „grafting from“- Methode gegeben. Dabei sollten die hierfür verwendeten Monomeren und die sich während der Pfropfpolymerisation bildenden Polymeren ebenfalls den in Kapitel 5 geforderten Ansprüchen genügen. Aufgrund der im folgenden beschriebenen Eigenschaften stellte sich die Verwendung von Acrylamid als zweckmäßig heraus.

Monomeres Acrylamid löst sich sehr gut in Wasser und lässt sich leicht in wässrigen Medien mit den verschiedensten Initiatoren radikalisch polymerisieren. Das hierbei gebildete Polyacrylamid (PAAm) ist ebenso in Wasser gut, jedoch in den meisten organischen Lösungsmitteln kaum löslich¹²⁸. Im weiteren zeigt reines Polyacrylamid im Gegensatz zu ionischen Polyacrylamiden, wie sie zum Beispiel als Flockungsmittel in

Papierfaserstoffen ihre Anwendung finden, keinerlei Adsorptionsneigung an ungebleichten oder gebleichten Zellstoffen und Holzstoffen^{125, 130}. Nach den Autoren ist der Grund hierfür darin zu sehen, daß Polyacrylamide sowohl Protonen-Donatoren als auch Protonen-Akzeptoren enthalten, die jeweils für die Ausbildung von Wasserstoffbrücken geeignet sind. Durch die Bildung von intramolekularen Wasserstoffbrücken sollen jedoch diese funktionellen Gruppen im Polyacrylamid nach außen hin abgeschirmt sein, so daß solche Wechselwirkungen mit den Cellulosefaserstoffen unterdrückt werden.

Soll nun Polyacrylamid radikalisch mit Acrylamid-Monomeren kovalent an einer Feststoffoberfläche polymerisiert werden, so muß in einem ersten Schritt ein geeigneter Radikalstarter über funktionelle Gruppen an entsprechende Funktionen auf den Oberflächen gebunden werden. Ein hierzu häufig verwendeter, reaktiver Radikalstarter ist die 4,4'-Azo-bis-(4-cyanovaleriansäure), deren Synthese von Haines und Waters¹³¹ beschrieben wird (Abbildung 48).

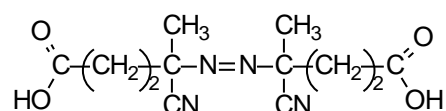


Abbildung 48: 4,4'-Azo-bis-(4-cyanovaleriansäure) als „reaktiver“ Radikalstarter

So wurde beispielsweise eine Immobilisierung dieses Starters an Kieselgel dadurch erreicht, daß die Kieselgeloberflächen zuvor mit Aminosilanen modifiziert und die eingeführten Aminogruppen mit den Carboxylgruppen des Radikalstarters umgesetzt wurden. Im Anschluß daran konnte durch thermische Initiierung eine radikalische Pffropf-polymerisation mit Butylacrylat von der Oberfläche aus gestartet werden³⁸.

Da sich die Carboxylgruppen an diesem Azoinitiator auch relativ leicht chemisch umsetzen lassen, ergibt sich eine Reihe von weiteren Möglichkeiten zur Bindung des Radikalstarters an verschiedenartige Oberflächengruppen. Durch die Veresterung der Carboxylgruppen mit Ethylenglykol und nachfolgender Umsetzung mit Phosphorylchlorid kann zum Beispiel der auf diese Weise mit Phosphatgruppen modifizierte Initiator direkt über diese Gruppen an den Oberflächen von pulverförmigem Calciumcarbonat gebunden werden, um von hieraus eine radikalische Polymerisation starten zu können⁵⁴.

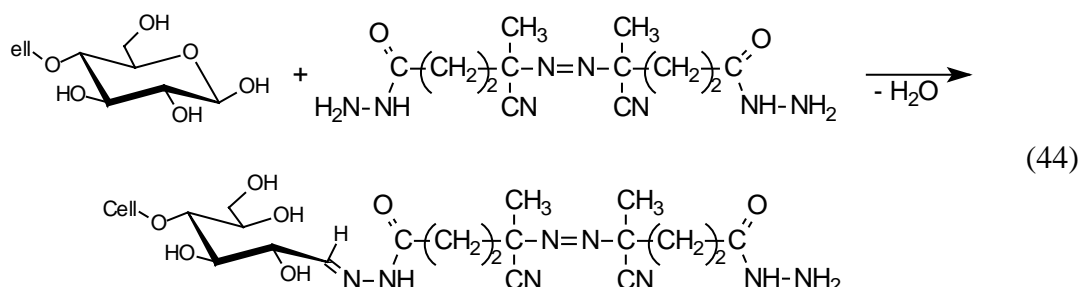
Eine andere Verwendungsmöglichkeit von 4,4'-Azo-bis-(4-cyanovaleriansäure) ist die Herstellung von Triblockcopolymeren des Typs „A-B-A“. Werden zunächst kationische

Polymerisationen mit Tetrahydrofuran an den beiden reaktiven Endgruppen durchgeführt (Polyetherblock A), so führt eine anschließende radikalische Polymerisation mit Vinyl-Monomeren (B) durch Abspaltung der Azogruppen in der Molekülmitte zu solchen Blockcopolymeren¹³². Dieses System kann sogar bis hin zur Bildung von Multi-blockcopolymeren des Typs „C-A-B-A-C“ erweitert werden, in dem vor der radikalischen Copolymerisation an die Endgruppen der hergestellten Polytetrahydrofurane zusätzlich photolabile, aber thermisch beständige Benzoingruppen eingeführt werden. Die Triblockcopolymeren können dadurch nachträglich einer weiteren Polymerisation unterzogen werden¹³³.

5.2.1 Synthesekonzept zur radikalischen Pfropfpolymerisation mit Acrylamid

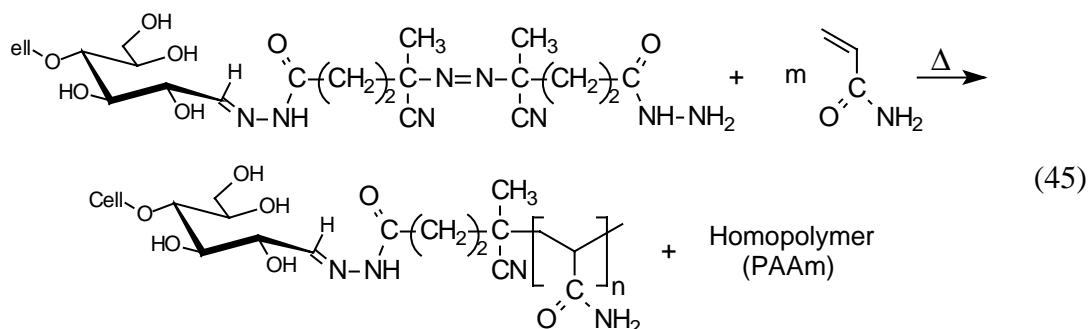
Eine Bindung eines Radikalstarters an die reduzierenden Endgruppen der hier verwendeten mikrokristallinen Cellulosen könnte durch Reaktion der 4,4'-Azo-bis-(4-cyanovaleriansäure) mit den aminoterminierten Cellulosemolekülen unter Amidbildung erfolgen.

Ausgehend vom Säurehydrazid-Derivat der 4,4'-Azo-bis-(4-cyanovaleriansäure), auf dessen Synthese im folgenden Kapitel eingegangen wird, war es jedoch möglich, diesen Radikalstarter auch direkt ohne vorherige Modifizierung der Cellulosen über Hydrazonbindungen analog der durchgeführten Umsetzung mit Hydraziden selektiv nach Gleichung (44) einzuführen. Dabei erfolgte die Umsetzung unter den in Kapitel 4.1 beschriebenen Bedingungen. Aufgrund der thermischen Unbeständigkeit des Radikalstarters wurde hierzu lediglich eine geringere Reaktionstemperatur, dafür aber eine längere Reaktionszeit gewählt.



In einem weiteren Schritt wurde anschließend eine radikalische Polymerisation mit Acrylamid-Monomeren unter Schutzgas thermisch initiiert, wobei entsprechend

Gleichung (45) neben der Bildung von Homopolymeren kovalent an der Cellulose gebundenes Polyacrylamid gebildet wurde.



5.2.2 Herstellung des thermolabilen Radikalstarters

Die Herstellung von 4,4'-Azo-bis-(4-cyanovaleriansäurehydrazid) „ABCH“ erfolgte durch eine Drei-Stufen-Synthese aus der kommerziell erhältlichen 4,4'-Azo-bis-(4-cyanovaleriansäure) „ABCA“ über das entsprechende 4,4'-Azo-bis-(4-cyanovaleriansäurechlorid) „ABCC“ und den 4,4'-Azo-bis-(4-cyanovaleriansäurediethylester) „ABCEE“ nach dem in Abbildung 49 gezeigten Reaktionsschema.

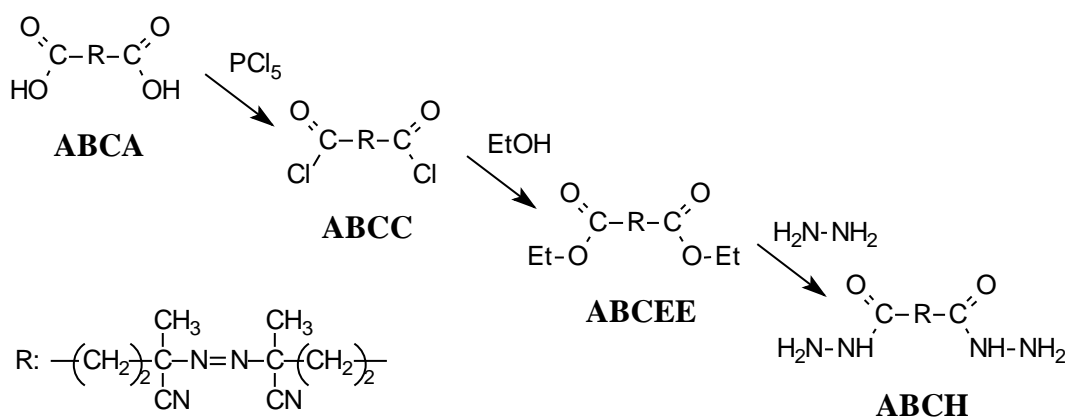


Abbildung 49: Drei-Stufen-Synthese zur Herstellung des Radikalstarters
4,4'-Azo-bis-(4-cyanovaleriansäurehydrazid)

Dieser Weg mußte eingeschlagen werden, da eine direkte Umsetzung der Säuregruppen mit Hydrazinen, bedingt durch die während der Reaktion als Zwischenstufe auftretenden reaktionsträgen Carboxylat-Anionen, nur bei hohen Temperaturen gelingt, was jedoch zu einer homolytischen Spaltung der Azogruppen führen würde. Da eine direkte Veresterung zum Diethylester unter milden Bedingungen ebenfalls nur bedingt abläuft, wurde eine in der Literatur mehrfach beschriebene Reaktion zur Herstellung des

Disäurechlorids ABCC aus der entsprechenden Säure ABCA mit Phosphorpentachlorid in Dichlormethan angewendet^{62, 134}.

Eine nachfolgende Umsetzung der Säurechloride mit Hydrazin führt in der Regel zur beidseitigen Kondensation der Aminogruppen und somit zum Diacetylhydrazid als Hauptprodukt¹³⁵. Folglich kann es bei der Verwendung von Dicarbonsäurechloriden zu einer Polykondensation der eingesetzten Verbindungen kommen. Mit niedermolekularen Alkoholen, wie zum Beispiel mit Ethanol, lassen sich hingegen ebenfalls in Dichlormethan und Pyridin Säurechloride leicht quantitativ in den entsprechenden Ester ABCEE überführen. Da hierbei das Pyridin nicht lediglich als säurebindendes Mittel wirkt, sondern vielmehr die Reaktivität der Säurechloride weiter erhöht, können diese Acetylierungsreaktionen unter schonenden Bedingungen bei tiefen Temperaturen durchgeführt werden^{136, a}.

Die nukleophile Substitution der Alkoxygruppen durch Hydrazin (sogenannte Hydrazinolyse) verläuft anschließend in Methanol ohne die Bildung beidseitig kondensierter Diacetylhydrazide^{136, b} und führt somit direkt zum Säurehydrazid ABCH.

Die auf diese Weise synthetisierten Azoinitiatoren konnten durch IR- und ¹H NMR-spektroskopische Untersuchungen und durch Elementaranalysen eindeutig nachgewiesen und charakterisiert werden. Dabei waren die Verbindungen in den jeweiligen IR-Spektren insbesondere durch die sich ändernde C=O-Valenzschwingungsbande zu identifizieren, die aufgrund der unterschiedlichen Substituenten an den Carbonylgruppen bei verschiedenen Wellenzahlen erschienen (siehe Tabelle 15). Auch zeigten sich bei ABCA typische OH-Valenzschwingungen der Säuregruppen und entsprechende NH-Schwingungsbanden der Hydrazidgruppen von ABCH.

Tabelle 15: Auswertung der IR-Spektren der Azoinitiatoren

Azoinitiator	charakteristische IR-Banden / cm ⁻¹
ABCA	3200-2800 (ν O-H Säure), 2244 (ν C≡N), 1708 (ν C=O Säure), 1305 u. 1220 (ν C-O Säure)
ABCC	2244 (ν C≡N), 1793 (ν C=O Säurechlorid)
ABC EE	2244 (ν C≡N), 1728 (ν C=O Ester), 1300 u. 1199 (ν C-O Ester)
ABCH · 2H ₂ O	3500-3050 (ν N-H Hydrazid), 2244 (ν C≡N), 1653 (ν C=O Hydrazid), 1540 (δ N-H Hydrazid)

Die Signale der ^1H NMR-Spektren in Tabelle 16 ließen sich ebenfalls exakt den Protonen der jeweiligen Initiatoren zuweisen.

Tabelle 16: Auswertung der ^1H NMR-Spektren der Azoinitiatoren

Azoinitiator	^1H NMR-Signale / ppm
ABCA (in D_2O)	4,69 (s, H_2O), 2,62-2,43 (m, 8H, $-\text{CH}_2-$), 1,78 u. 1,72 (s, 6H, $-\text{CH}_3$)
ABCC (in CDCl_3)	7,26 (s, CHCl_3), 3,21-3,04 u. 2,60-2,46 (m, 8H, $-\text{CH}_2-$), 1,75 u. 1,69 (s, 6H, $-\text{CH}_3$)
ABCEE (in THF)	4,14-4,06 (q, 4H, $-\text{CH}_2-\text{O}$), 3,58 u. 1,72 (s, THF), 2,50-2,37 (m, 8H, $-\text{CH}_2-$), 1,69 u. 1,66 (s, 6H, $-\text{CH}_3$), 1,23-1,19 (t, 6H, $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)-\text{O}$)
ABCH· 2 H_2O (in D_2O)	4,71 (s, H_2O), 2,26-2,15 (m, 8H, $-\text{CH}_2-$), 1,32 u. 1,30 (s, 6H, $-\text{CH}_3$)
ABCH· 2 H_2O (in DMSO)	9,21-8,52 (m, 2H, HO^-), 5,3-5,0 (m, 2H, $-\text{NH}-$), 4,4-3,8 (m, 6H, $-\text{NH}_3^+$), 2,52 (s, DMSO), 2,07-1,94 (m, 8H, $-\text{CH}_2-$), 1,22 u. 1,19 (s, 6H, $-\text{CH}_3$)

Aus der Elementaranalyse von 4,4'-Azo-bis-(4-cyanovaleriansäurehydrazid) ging hervor, daß die Verbindung nach der Hydrazinolyse des Esters als Dihydrat vorlag (Tabelle 17).

Tabelle 17: Auswertung der Elementaranalysen der Azoinitiatoren

Azoinitiator	berechnet / %	gefunden / %
ABCA $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4$	C: 51,42; H: 5,75; N: 19,99	C: 51,41; H: 5,74; N: 19,79
ABCC $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2\text{Cl}$ 2	C: 45,44; H: 4,45; N: 17,66	C: 45,62; H: 4,64; N: 17,83
ABCEE $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_4$	C: 57,13; H: 7,19; N: 16,66	C: 57,25; H: 7,21; N: 16,67
ABCH· 2 H_2O $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{O}_4$	C: 41,85; H: 7,02; N: 32,54	C: 42,05; H: 7,06; N: 32,37

Zur Überprüfung der Aktivität der synthetisierten Radikalstarter wurden zudem mit den Azoinitiatoren DSC-Experimente bei einer Aufheizrate von 10 K/min durchgeführt, um zumindest qualitativ einen Nachweis für das Vorhandensein von Azogruppierungen zu erhalten. Es zeigte sich bei allen Proben ein mehr oder weniger breiter exothermer Peak im Bereich zwischen 90 und 130 °C, der aus der freiwerdenden Zersetzungenthalpie beim Zerfall der Azogruppen resultierte. Das hierbei auftretende unterschiedliche Zersetzungsverhalten der Initiatoren je nach Art der Substituenten an den Carbonyl-

gruppen läßt sich neben den Substitutionseffekten auf Unterschiede in der Kristallinität beziehungsweise der Morphologie der Verbindungen zurückführen¹³⁷. In der Regel werden diese Peaks durch die Temperatur am Peakmaximum, der sogenannten Zersetzungstemperatur T_{dec} , charakterisiert (siehe Tabelle 18).

Tabelle 18: Zersetzungstemperatur der Azoinitiatoren aus DSC-Untersuchungen

Azoinitiator	$T_{\text{dec}} / ^\circ\text{C}$
ABCA	125,2
ABCC	109,7
ABCEE	115,5
ABCH	107,2

5.2.3 Fixierung des Radikalstarters an die Cellulose und anschließende radikalische Pfropfpolymerisation

Für die Untersuchungen zur Bindung des Radikalstarters 4,4'-Azo-bis-(4-cyano-valeriansäurehydrazid) über Hydrazonbindungen an mikrokristalline Cellulosen wurden auch nur teilhydrolysierte Baumwollinters (LinMC) als Substrat verwendet. Nach deren Umsetzung unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen zum Produkt LinMC-ABCH konnte das Cellulosederivat wiederum durch die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl analysiert werden. Dabei war zu beachten, daß der während des Aufschlusses durch die Zersetzung der Azogruppen entstehende elementare Stickstoff bei dieser Methode nicht bestimmt werden kann. Hieraus ergab sich ein Initiatoranteil von 24,7 mmol/kg Cellulose entsprechend einem Umsatz von 39,5 % der vorhandenen reduzierenden Endgruppen. Dieser theoretisch berechnete Umsatz gilt allerdings nur für den Fall, daß keine Doppelsubstitution der beiden Hydrazidgruppen am Initiator eingetreten war, was jedoch nicht ausgeschlossen werden konnte.

Eine direkte Aussage über die Initiatoraktivität des immobilisierten Radikalstarters durch DSC-Untersuchungen konnte in diesem Fall nicht erhalten werden, da trotz intensiver Trocknung bei nicht zu hohen Temperaturen das in der Cellulose immer vorhandene Restwasser zu einer starken Überlappung im Bereich der Zersetzungstemperatur des Initiators führte. Da jedoch eine anschließende Pfropfpolymerisation mit Acrylamid erfolgreich durchgeführt werden konnte, mußten folglich intakte Radikalbildner an der Cellulose vorhanden gewesen sein.

Die Durchführung der Polymerisation erfolgte in Anlehnung an die in der Literatur beschriebenen Methoden unter den dort optimierten Bedingungen zur Pfropfcopolymerisation von Acrylamid³⁷, Methylmethacrylat¹³⁴ bzw. Styrol¹³⁸ auf mikropartikuläre Kieselgele durch immobilisierte Azoinitiatoren. Während der Reaktion wurden dabei nach bestimmten Zeitabschnitten (nach 2, 5, 20 und 32 Stunden) jeweils kleine Probenmengen aus dem Reaktionsgefäß entnommen und analog dem Endprodukt aufbereitet. Die Reaktionszeit betrug insgesamt 48 Stunden.

Da sicherlich nicht jedes der Initiatormoleküle über beide Hydrazidgruppen an der Cellulose gebunden war, wurden durch die Aktivierung auch freie Initiatorfragmente gebildet, die in die Lösung diffundierten und parallel eine Homopolymerisation mit den gelösten Acrylamid-Monomeren starteten. Weitere Homopolymere konnten möglicherweise auch durch Transferreaktionen der wachsenden Ketten oder durch thermisch initiierte Polymerisationen der Monomeren ohne Initiator in der Lösung entstehen. Zur Bestimmung der Ausbeute der gebundenen Polymeren mußte daher sowohl bei den entnommenen Proben als auch beim Endprodukt eine quantitative Abtrennung der während der Reaktion gebildeten Homopolymeren gewährleistet sein. Dazu wurden die Celluloseproben solange mit Wasser extrahiert, bis im Extrakt nachweislich kein Polyacrylamid mehr gefunden werden konnte. Zur Isolierung der Homopolymeren wurden diese aus dem Filtrat und den Extrakten in Ethanol ausgefällt.

Qualitative Aussagen über eine erfolgte Bindung des Polyacrylamids an die mikrokristallinen Cellulosen konnten zunächst leicht anhand von IR-Spektren erhalten werden (siehe Abbildung 50). Am Beispiel des nach fünf Stunden Reaktionszeit entnommenen und gereinigten Propfproduktes LinMC-ABCH-PAAm sind im Unterschied zur Cellulose vor der Polymerisation LinMC-ABCH im IR-Spektrum schon deutliche Säureamidbanden zu erkennen. Diese lassen sich nur durch gebundenes Polyacrylamid begründen, wie aus dem zum Vergleich dargestellten IR-Spektrum des entsprechenden ausgefallten Homopolymeren eindeutig hervorgeht.

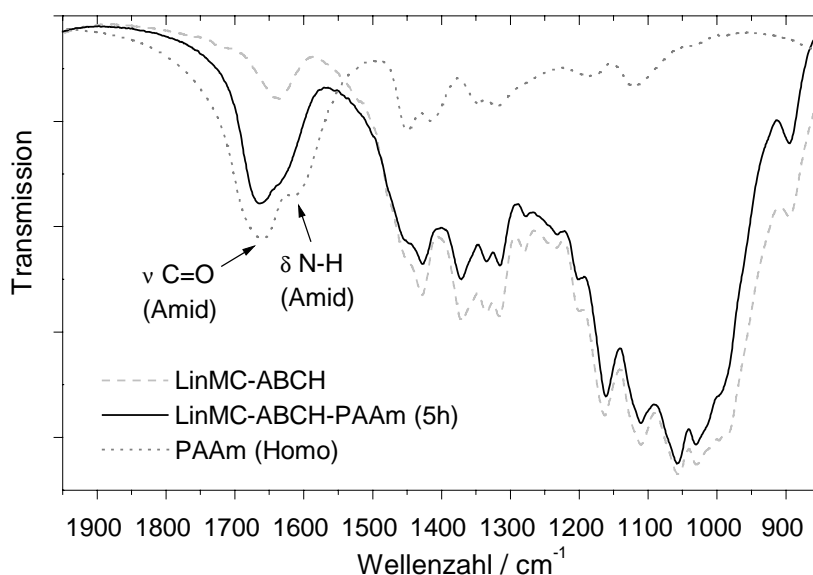


Abbildung 50: IR-Spektren der mit 4,4'-Azo-bis-(4-cyanovaleriansäurehydrazid) modifizierten mikrokristallinen Linters vor und nach Pfpfropfpolymerisation mit Acrylamid (Reaktionszeit 5h) und von homopolymerem Polyacrylamid

Eine quantitative Auswertung zur Bestimmung der Gewichtsanteile des an der Cellulose gebundenen Polyacrylamids war jeweils durch Analyse des Gesamtstickstoffs möglich. Da im Verlauf der Polymerisation nur kleine Proben gezogen wurden, diese jedoch durch das Polyacrylamid einen verhältnismäßig hohen spezifischen Stickstoffgehalt besaßen, konnte in diesem Fall die Stickstoffbestimmung durch Elementaranalyse erfolgen. Unter Einbeziehung der Molmasse der Monomerbausteine ließ sich hieraus der jeweilige Pfpfropfgehalt an Polyacrylamid g_{EA} (mg PAAm / g Cellulose) in Abhängigkeit von der Reaktionszeit berechnen (siehe Tabelle 19).

Tabelle 19: Bestimmung der Gewichtsanteile der an der Cellulose gebundenen Polymeren (PAAm) nach verschiedenen Reaktionszeiten durch Elementaranalyse

Reaktionszeit / h	Gewichtsanteil g_{EA} / mg g ⁻¹
2	36,5
5	49,7
20	75,1
32	92,8
48	127,3

Bei einem Kontrollversuch, bei dem mikrokristalline Linters in einer Polymerlösung mit Polyacrylamid mehrere Stunden suspendiert wurden, konnten nach anschließender extraktiver Aufbereitung bei der Elementaranalyse keine signifikanten Mengen an Stickstoff gefunden werden. Ein möglicher Anteil eventuell an der Cellulose adsorbierter Polymeren war somit zu vernachlässigen.

In Abbildung 51 sind die Ergebnisse nochmals graphisch dargestellt.

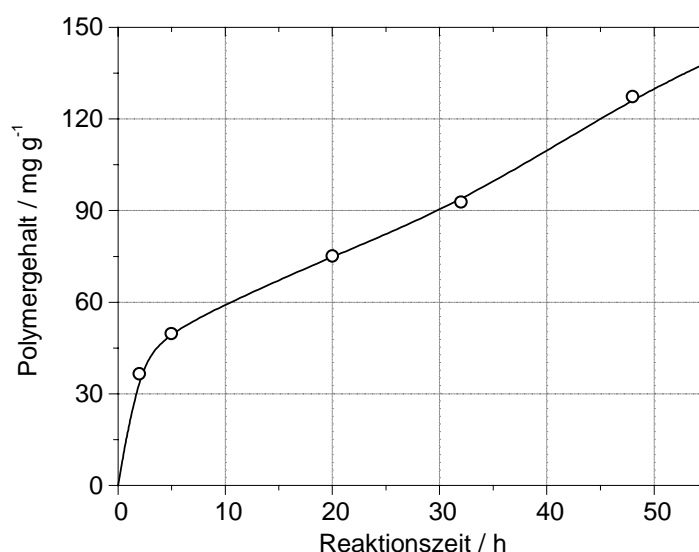


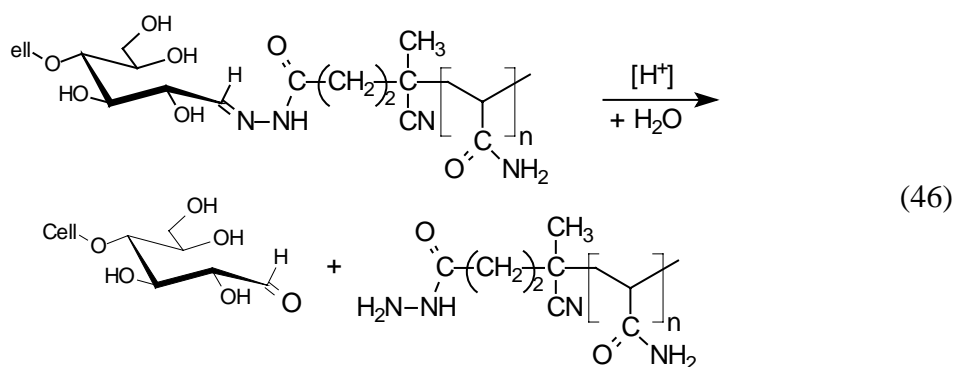
Abbildung 51: Gewichtsanteil des an der Cellulose gebundenen Polyacrylamids als Funktion der Polymerisationszeit

Wie deutlich zu erkennen ist, führte diese Art der Polymeranbindung verglichen mit den Ergebnissen der Pfropfreaktion mit verschiedenen endterminierten Polyglykolethern insgesamt schon nach relativ kurzen Reaktionszeiten zu deutlich höheren Polymeranteilen bezogen auf Cellulose. Nach einer raschen Zunahme der Gewichtsanteile der Polymeren und somit der Oberflächenbelegung zu Beginn der Reaktion ist dabei in der Abbildung ein weiterer stetiger Anstieg des Kurvenverlaufs bei fortschreitender Polymerisationszeit zu erkennen. Dieser kann sowohl auf dem Wachstum schon vorhandener Polymerketten als auch auf der Bildung neuer Polymere an der Celluloseoberfläche beruhen.

Um genauere Aussagen über die Anzahl und Kettenlänge der gebundenen Polymermoleküle zu erhalten, waren daher Untersuchungen zur Bestimmung der Molmassen notwendig.

5.2.4 Gelpermeationschromatographische Untersuchungen der radikalischen Pfropfpolymerisation

Die Molekulargewichte der während der Polymerisation gebildeten Homopolymeren ließen sich nach deren Isolierung aus den Filtraten der Reaktionsprodukte direkt mit der Gelpermeationschromatographie ermitteln. Vergleichbare Informationen über die gepfropften Polymeren konnten hingegen erst nach deren Abspaltung von der Cellulose gewonnen werden. Dies war hier wiederum durch Hydrolyse der säurelabilen Hydrazonbindungen zwischen den reduzierenden Endgruppen der Cellulose und den Hydrazidgruppen des Initiators entsprechend der Reaktionsgleichung (46) möglich (vergleiche Kapitel 5.1.3).



Durch die Hydrolyse gingen die gebundenen Polymeren dabei wieder in Lösung und konnten anschließend durch Filtration von den „gereinigten“ Cellulosepartikeln abgetrennt werden. Zur Aufbereitung der Filtrate mit den gelösten Polymeren wurden diese neutralisiert, gefriergetrocknet und im Eluenten aufgenommen.

Aus den nachfolgenden GPC-Messungen ging dabei hervor, daß durch diese Methode der Polymeranbindung („grafting from“) im Verhältnis zu den gepfropften Polyglykolethern („grafting to“) nicht nur insgesamt höhere Gewichtsanteile der Polymeren resultierten, sondern daß hierbei auch Polymermoleküle mit deutlich höheren Molekulargewichten an die reduzierenden Endgruppen der Cellulose gebunden werden konnten. In Abbildung 52 wird dies am Beispiel der erhaltenen GPC-Diagramme der abgespaltenen Polymeren des hydrolysierten Celluloseprodukts LinMC-ABCH-PAAm nach 48 Stunden Polymerisationszeit gezeigt. Die Umrechnung der Daten aus den Elugrammen in die jeweilige Molmassenverteilung erfolgte dabei nach Kalibrierung der GPC mit Pullulan-Standards direkt online durch die Software (siehe Experimenteller Teil).

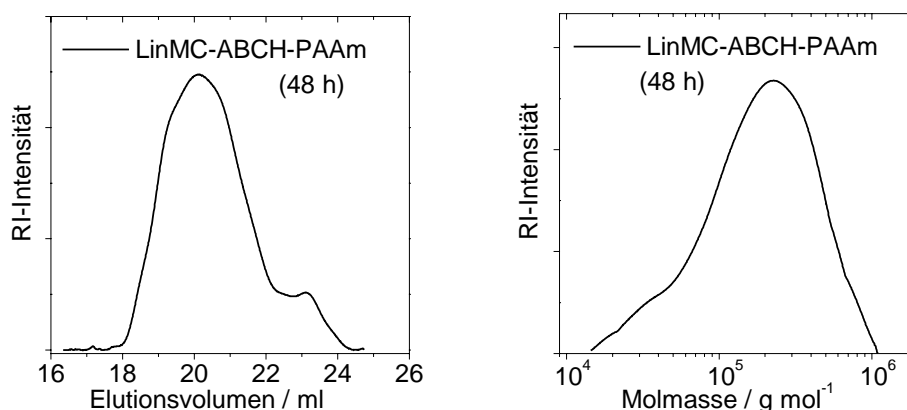


Abbildung 52: Elugramm und Molmassenverteilung von PAAm nach hydrolytischer Abspaltung der gebundenen Polymeren vom Celluloseprodukt LinMC-ABCH-PAAm (Polymerisationszeit 48 h)

Die aus den Messungen resultierenden charakteristischen Daten (Zahlenmittel M_n , Gewichtsmittel M_w und Polydispersität M_w/M_n) sowohl der direkt meßbaren Homopolymeren als auch der entsprechenden gebundenen Polymeren nach hydrolytischer Spaltung sind in Tabelle 20 in Abhängigkeit von der jeweiligen Polymerisationszeit dargestellt. Weiterhin beinhaltet die Tabelle in der letzten Spalte die aus den mittleren Molekulargewichten (M_n) berechneten molaren Anteile der Pfropfpolymeren (n_{GPC}) pro Kilogramm Cellulose, die der Anzahl der gebundenen Polyacrylamid-Moleküle entsprechen.

Tabelle 20: Charakteristische Molekulargewichtsdaten der an der Cellulose gebundenen bzw. freien Polymeren (PAAm) und entsprechende molare Polymergehalte der Cellulose nach verschiedenen Reaktionszeiten

Reaktionszeit / h	gebundenes PAAm			PAAm (Homopolymer)			$n_{GPC} / \text{mmol kg}^{-1}$
	$M_n / \text{g mol}^{-1}$	$M_w / \text{g mol}^{-1}$	$\frac{M_w}{M_n}$	$M_n / \text{g mol}^{-1}$	$M_w / \text{g mol}^{-1}$	$\frac{M_w}{M_n}$	
2	68.000	99.000	1,45	91.000	166.000	1,82	0,54
5	77.000	125.000	1,62	93.000	165.000	1,77	0,65
20	95.000	179.000	1,88	114.000	202.000	1,77	0,79
32	91.000	184.000	2,02	137.000	241.000	1,76	1,02
48	106.000	224.000	2,11	174.000	318.000	1,83	1,20

Obwohl bei der Polymerisation, die an der Oberfläche der Cellulose stattgefunden hat, und bei der Bildung der Homopolymeren in Lösung prinzipiell dieselben Reaktionsbedingungen herrschten, zeigen diese Ergebnisse zum Teil deutliche Unterschiede in den Eigenschaften der resultierenden Polymeren.

Betrachtet man die Entwicklung der mittleren Molekulargewichte der beiden Polymer-Typen mit zunehmender Reaktionszeit, so ist in Abbildung 53 zu erkennen, daß diese zwar einen annähernd vergleichbaren Verlauf aufweisen, jedoch das Molekulargewicht der oberflächengebundenen Polymeren stets geringer ist.

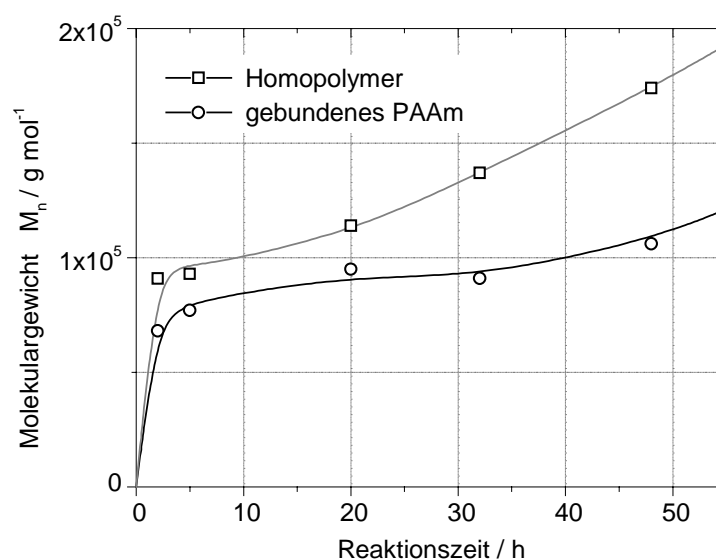


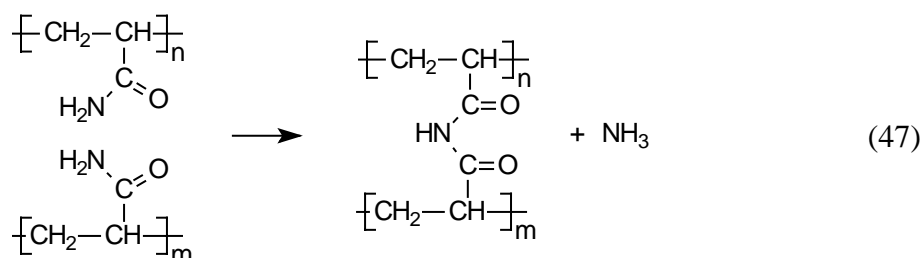
Abbildung 53: Molekulargewicht (M_n) des an der Cellulose gebundenen und des homopolymeren Polyacrylamids als Funktion der Polymerisationszeit

Hierbei muß zunächst allgemein beachtet werden, daß für die gebundenen Polymeren nur ein verhältnismäßig kleiner Bereich an den Oberflächen der Substrate zur Verfügung stand, die Homopolymeren hingegen sich in der gesamten Reaktionslösung verteilen konnten. Aufgrund der recht nah aneinander liegenden Polymeren an den Oberflächen sind daher während der Polymerisation häufiger auftretende Rekombinationen denkbar, die zum Kettenabbruch und somit insgesamt zu einem kleineren Molekulargewicht geführt haben können.

Daß bei fortschreitender Umsetzung der Polymerisationsgrad insbesondere bei den Homopolymeren weiter merklich zunahm, läßt sich womöglich durch den sogenannten Tromsdorff-Effekt erklären, der sich dann ergibt, wenn bei steigender Viskosität des

Reaktionsmediums Abbruchreaktionen aufgrund der eingeschränkten molekularen Beweglichkeit behindert werden¹³⁹. Diese Annahme wird durch die Beobachtung unterstützt, daß im Verlauf der Reaktion sich das gesamte System in einen fast gelartigen Zustand umwandelte und unter anderem dadurch auch eine gute Durchmischung der Komponenten nicht mehr gewährleistet war.

Ferner könnte es unter Umständen auch zu einer teilweisen Vernetzung der Polymeren durch Imidbindungen entsprechend Gleichung (47) gekommen sein, die im allgemeinen bei der radikalischen Polymerisation von Acrylamid bei hohen Temperaturen, niedrigen pH-Werten und zu langen Reaktionszeiten auftreten können¹²⁸. Unter den angewandten Bedingungen war jedoch eine solche Vernetzung eher unwahrscheinlich.



Neben den geringeren Molekulargewichten der gebundenen Polymeren ergaben sich während der Reaktion auch Unterschiede bei den verschiedenen Polyacrylamid-Polymeren bezüglich der Polydispersität (vergleiche Tabelle 20).

Die zunehmende Polydispersität der an der Oberfläche wachsenden Polymeren im Unterschied zum konstant bleibenden Verhältnis der Mittelwerte bei der Polymerisation in Lösung (siehe Abbildung 54) kann eventuell auf den „Bürsten-Effekt“ zurückgeführt werden. Dieser besteht darin, daß bei fortschreitender Reaktionszeit die Zugänglichkeit der wachsenden Polymerketten gegenüber den gelösten Monomeren bei länger-kettigen Polymeren höher ist, da diese weiter von den Oberflächen weg in die Monomerlösung hineinragen. Durch die schon gebundenen Polymeren kann wie erwähnt die Diffusion der Monomeren in der Nähe der Oberflächen generell merklich gehemmt sein, so daß letztendlich die schon längeren Polymerketten auch im weiteren Verlauf der Reaktion schneller anwachsen werden. Dieser Effekt wurde auch von Wittmer et al.¹⁴⁰ anhand von theoretischen Studien zum Wachstum von Polymeren an Oberflächen gefunden.

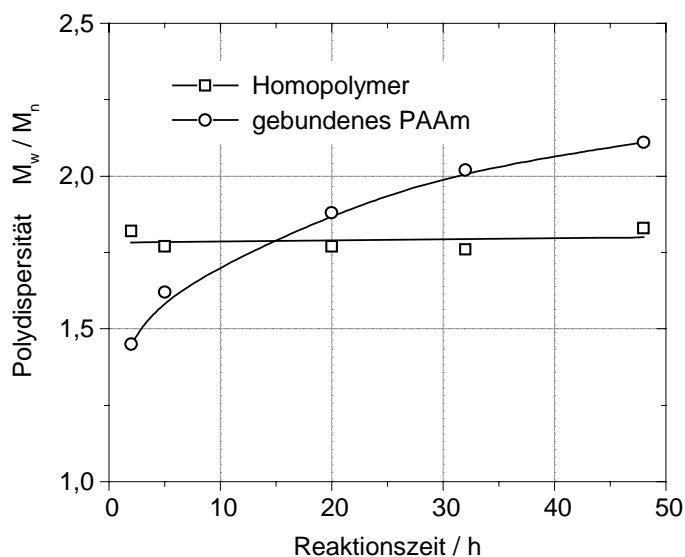


Abbildung 54: Polydispersität (M_w / M_n) des an der Cellulose gebundenen und des homopolymeren Polyacrylamids als Funktion der Polymerisationszeit

Auch bezüglich der Anzahl an gebundenen und freien Polymeren unterschieden sich beide Arten der Polymerisation generell in ihren Verlauf. Ein wichtiger Unterschied zwischen der radikalischen Polymerisation in Lösung und der korrespondierenden Reaktion an Oberflächen spiegelt sich zum Beispiel auch bei Übertragungsreaktionen wieder. Während bei der Lösungspolymerisation ein aktives Radikal nur übertragen wird und eine neue Homopolymerkette starten kann, führt eine Übertragung einer auf der Oberfläche wachsende Kette stets zu einem Abbruch der Oberflächenpolymerisation. Beim Start einer neuen Polymerisation werden dabei lediglich weitere Polymere in Lösung gebildet, jedoch keine gebundenen Polymere an den Substraten. Als Folge davon sind bei dieser Art der Polymerisation Transferreaktionen mit Kettenabbruchreaktionen gleichzusetzen, so daß beispielsweise eine Zugabe von Kettenüberträgern (z. B. Mercaptane, Halogenverbindungen) nicht nur zur Verringerung der Molmassen führt, sondern in diesem Fall direkt zur Abnahme der Anzahl an gebundenen Polymeren⁶³.

Ebenfalls im Kontrast zur konventionellen Lösungspolymerisation, bei der wie erwähnt alle Ketten im gesamten Reaktionsmedium verteilt sein können, verhindern die kovalenten Bindungen zwischen den wachsenden Ketten und den Oberflächen der Substrate eine freie Diffusion und halten sowohl die noch aktiven als auch die schon deaktivierten Polymerketten in einem kleinen Volumen in der Nähe der Oberflächen zusammen. Durch

das hohe Molekulargewicht dieser Polymeren wird dort eine höhere Viskosität herrschen, die dazu führen kann, daß mehr Initiatorfragmente rekombinieren, ohne vorher eine Polymerisation gestartet zu haben. Durch diesen „Käfig-Effekt“ verringert sich der Effektivitätsfaktor der Radikalstarter, was sich letztendlich in einer geringeren Ausbeute an Oberflächenpolymeren äußern wird⁶³. Im Vergleich dazu nimmt der Effektivitätsfaktor von gelösten Radikalstartern während einer Lösungspolymerisation erst nach langen Reaktionszeiten bei sehr hohen Umsetzungen der Monomeren ab.

Aufgrund dieser Überlegungen läßt sich auch der in Abbildung 55 gezeigte Kurvenverlauf der Auftragung der Anzahl an gebundenen Polymeren in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer erläutern.

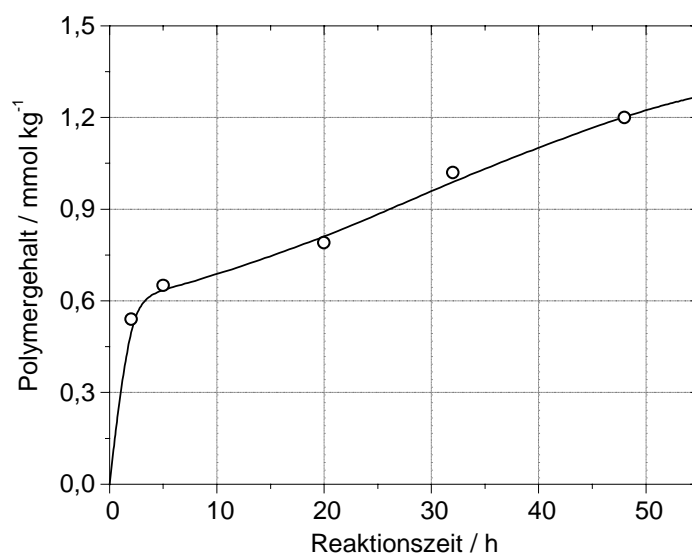


Abbildung 55: Molarer Anteil des an der Cellulose gebundenen Polyacrylamids als Funktion der Polymerisationszeit

Zu Beginn der Reaktion wurden zunächst sehr schnell Polymerketten ähnlich einer Homopolymerisation gebildet. Mit zunehmendem Fortschreiten der Polymerisation stieg zwar auch weiterhin die Anzahl der gebundenen Polymeren, jedoch mit deutlich geringerer Geschwindigkeit. Bei einer Halbwertszeit solcher Azoinitiatoren von etwa 20 Stunden¹³⁸ bei der Reaktionstemperatur konnten wahrscheinlich nach dieser Zeit somit erst annähernd 50 % der Radikalstarter thermisch aktiviert werden, wobei der Umsatz an Monomeren unter den angewandten Bedingungen noch sehr gering war. Demnach mußte auch bei den hier durchgeführten Reaktionen im Verlauf der

Polymerisation von Acrylamid wie auch immer eine deutliche Reduzierung der Effektivität der Initiatoren bei zunehmendem Initiatorumsatz eingetreten sein, wie sie entsprechend der Arbeiten der zitierten Autoren so auch zu erwarten war.

5.3 Vergleichende Auswertung der Polymerreaktionen

Die bisherigen Untersuchungen zeigten, daß sowohl durch die Pfropfreaktionen mit aminoterminalisierten Polyglykolethern nach vorheriger Carboxylfunktionalisierung als auch durch Pfropfpolymerisation von Acrylamid an immobilisierte Radikalstarter Polymere selektiv topochemisch an die reduzierenden Endgruppen der mikrokristallinen Cellulosen gebunden werden können. Im folgenden sollen nun die Ergebnisse der Pfropfprodukte LinMC-HBS-2AE PEG₃₄₀₀ mit dem des Produktes LinMC-ABCH-PAAm nach 48 Stunden Polymerisationszeit direkt miteinander verglichen werden (siehe Tabelle 21).

Tabelle 21: Vergleich der polymeren Anteile in den Celluloseprodukten

LinMC-HBS-2AE PEG₃₄₀₀ und LinMC-ABCH-PAAm (48 h)

Cellulose	molarer Anteil / mmol kg ⁻¹	Gewichtsanteil / mg g ⁻¹
LinMC-HBS-2AE PEG ₃₄₀₀ (M _n : 3.400 g/mol)	n _N : 7,6 n _{MB} : 9,5 n _{GPC} : 7,0	g _N : 25,8 g _{MB} : 32,3 g _{GPC} : 23,8
LinMC-ABCH-PAAm (48 h) (M _n : 106.000 g/mol)	n _{GPC} : 1,2	g _{EA} : 127,3

Aus diesen Daten läßt sich mit der bestimmten Anzahl der reduzierenden Endgruppen in den mikrokristallinen Linters von 64,3 mmol/kg auch der prozentuale Umsatz dieser Gruppen berechnen. Demnach wurden durch die Pfropfreaktion insgesamt an ca. 12 % der vorhandenen Halbacetal-Endgruppen diese Polyethylenglykole gebunden, wobei hierzu etwa 26,3 mmol/kg Carboxylgruppen nach der Umsetzung der Linters mit 4-Hydrazinbenzoesäure (41 % der reduzierenden Endgruppen) zu Verfügung standen. Wie letztendlich die ursprünglich vorhandenen 64,3 mmol/kg an reduzierenden Endgruppen prozentual im Endprodukt vorgelegen haben, ist in Abbildung 56 dargestellt.

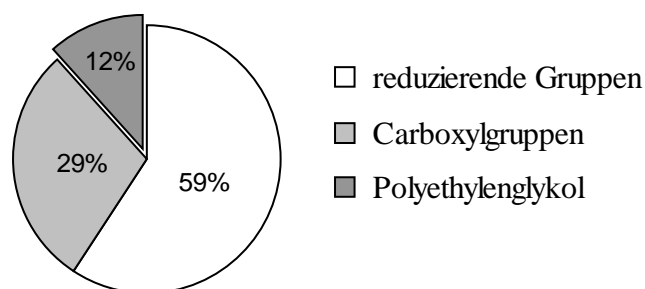


Abbildung 56: Anteil der chemisch veränderten Gruppen von den in den mikrokristallinen Linters ursprünglich vorliegenden reduzierenden Endgruppen (64,3 mmol/kg) nach Carboxylfunktionalisierung und Pfropfreaktion mit aminoterminierten Polyethylenglykolen

Obwohl für die Pfropfpolymerisationen mit Acrylamid theoretisch auch eine vergleichbare Anzahl an Bildungsmöglichkeiten durch den zuvor an der Oberfläche mit 24,7 mmol/kg immobilisierten Radikalstarter vorhanden war (39 % der reduzierenden Endgruppen), ergab sich hierbei ein deutlich geringerer Polymeranteil von nur 2 % an gebundenem Polyacrylamid bezogen auf die vorhandenen reduzierenden Endgruppen der mikrokristallinen Linters im Ausgangssubstrat (siehe Abbildung 57).

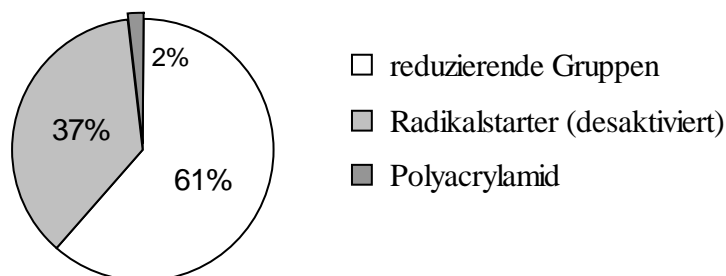


Abbildung 57: Anteil der chemisch veränderten Gruppen von den in den mikrokristallinen Linters ursprünglich vorliegenden reduzierenden Endgruppen (64,3 mmol/kg) nach Bindung der Radikalstarter und Pfropfpolymerisation mit Acrylamid

Aufgrund des weitaus größeren mittleren Molekulargewichts des gebundenen Polyacrylamids resultierte im Endeffekt jedoch durch die Pfropfpolymerisation trotz der geringeren Anzahl an gebundenen Polymerketten ein signifikant höherer Gewichtsanteil. So konnte durch die Pfropfreaktion der Gewichtsanteil an Polymeren mit den aminoterminierten Polyethylenglykolen von etwa 2,5 % durch die radikalische Oberflächenpolymerisation mit Acrylamid auf 12,7 % gesteigert werden (siehe Abbildung 58).

Letztendlich werden sich die makroskopischen Eigenschaften der Cellulose-Polymer-Blockcopolymeren nur durch einen ausreichend hohen Gewichtsanteil an Polymersegmenten beeinflussen lassen, die Anzahl an gebundenen Polymeren hingegen wird sich nur indirekt auf das Verhalten auswirken können.

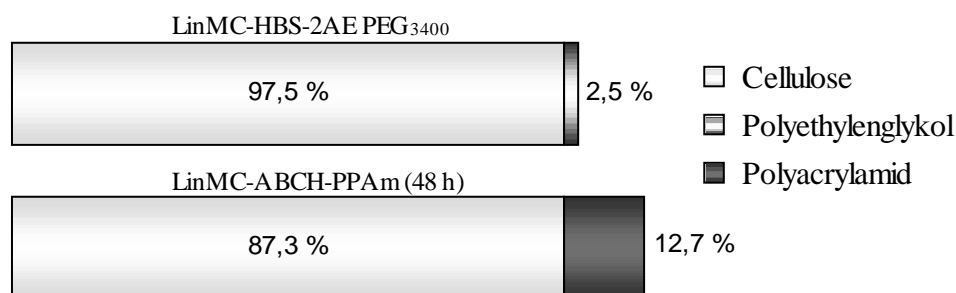


Abbildung 58: Prozentualer Gewichtsanteil an aminoterminiertem Polyethylenglykol bzw. Polyacrylamid in den Cellulose-Blockcopolymeren

Mit Hilfe einer sehr idealisierten Betrachtungsweise ist eine weitere Veranschaulichung der Ergebnisse der durchgeführten Polymerreaktionen möglich. Anhand der in Kapitel 2.1.2 aufgeführten Dimensionen der Strukturelemente in Cellulosefasern ergeben sich folgende Überlegungen. Wie erwähnt, setzten sich mikrokristalline Cellulosen, wie sie in dieser Arbeit aus Ausgangsmaterial verwendet wurden, aus einer Vielzahl agglomerierter Mikrokristallite zusammen. Wird davon ausgegangen, daß die Cellulosemoleküle innerhalb dieser Mikrokristallite streng parallel ausgerichtet sind und somit alle reduzierenden Endgruppen theoretisch nur an einer Stirnfläche vorliegen, läßt sich aus der Fläche der Stirnseite solcher anisotropen Mikrokristallite (annähernd vergleichbar mit der Größe der Mikrofibrillen) und aus dem Querschnitt einer Cellulosekette die Anzahl der Cellulosemoleküle und somit die Anzahl an Endgruppen an den Stirnflächen nach Gleichung (48) grob abschätzen.

$$\frac{\text{Querschnitt (Mikrokristallit)}}{\text{Querschnitt (Cellulosemolekül)}} \approx \frac{10 \text{ nm} \cdot 25 \text{ nm}}{0,39 \text{ nm} \cdot 0,82 \text{ nm}} \approx 800 \quad (48)$$

Aus den Umsatzberechnungen der Polymerreaktionen ergibt sich demnach, daß durch die Reaktionen mit aminoterminierten Polyglykolethern an jedem Mikrokristallit im Mittel nahezu 100 Polymerketten mit jeweils etwa 75 Monomerbausteinen pro Molekül gepfropft wurden. Durch die Oberflächenpolymerisation mit Acrylamid konnten hingegen im Durchschnitt nur etwa 15 Makromoleküle an die vorhandenen 800 End-

gruppen gebunden werden, wobei im Vergleich der mittlere Polymerisationsgrad dieser Polymeren von etwa 1.500 jedoch um ein Vielfaches höher lag.

Mit dem durch Grenzviskositätsmessungen bestimmten mittleren Polymerisationsgrad der Cellulosemoleküle in den teilhydrolysierten Linters von $DP = 170$ liegen demnach in einem Mikrokristallit durchschnittlich etwa 800 Cellulosemoleküle mit im ganzen 136.000 Anhydroglucose-Bausteinen vor. Dementsprechend berechnen sich aus dem mittleren Polymerisationsgrad der gebundenen Polymeren und deren Anzahl auf der Stirnfläche eines Cellulosemikrokristallits insgesamt 7.500 Ethylenglykol- bzw. 22.500 Acrylamid-Einheiten.

Wie sich jedoch die größere Anzahl an Polymersegmenten letztendlich auf das makroskopische Verhalten der nach den hier ausgearbeiteten Syntheseverfahren hergestellten Cellulose-Polymer-Blockcopolymeren auswirken wird, kann dabei sowohl von der Art und Konformation der gebundenen Polymeren, deren Adsorptionsneigung und Fähigkeit zur Ausbildung von intra- und intermolekularen bzw. interpartikulären Wechselwirkungen, als auch von der chemischen und physikalischen Umgebung des jeweils ausgewählten Systems abhängig sein. Aussagen hierüber lassen sich erst durch weiterführende Untersuchungen an isolierten Mikrokristalliten treffen, die im weiteren Verlauf dieses Projektes noch durchzuführen sind.

6 Experimenteller Teil

6.1 Verwendete Chemikalien

6.1.1 Cellulosesubstrate

Im gesamten Cellulose-Schwerpunktprogramm der Deutschen Forschungsgemeinschaft sollten einheitliche, gut charakterisierte Cellulosen als Ausgangssubstrate für die Modifizierungsreaktionen verwendet werden. Dies waren zum einen kommerziell hergestellte mikrokristalline Cellulosen Avicel[®] PH-101 der Firma Fluka, die mit einem Trockengehalt von etwa 95 % geliefert wurden und ohne vorherige Aufbereitung direkt für die hier durchgeführten Reaktionen zum Einsatz kamen. Weiterhin standen Baumwollinters 4403/020 mit einem angegebenen gewichtsmittleren Polymerisationsgrad von $DP_w = 1470$ der Firma Buckeye zur Verfügung, welche während und nach dem technischen Herstellungsprozeß zu keiner Zeit stark getrocknet wurden und so einen Trockengehalt von etwa 55 % aufwiesen.

Zur Isolierung der mikrokristallinen Bestandteile in den Lintersfasern mußten diese vor deren Verwendung nach einem Verfahren von Battista²⁷ behandelt werden. Dazu wurden in einem 3 l Reaktionsgefäß mit Rückflußkühler, Rührer, Gaseinleitungsrohr und Innenthermometer 1000 ml 2,5 n Salzsäure auf etwa 60 °C vorgeheizt, währenddessen die Säure mit einem schwachen Stickstoffstrom gespült wurde. Nach Zugabe von 50 g der Buckeye Linters wurde die Reaktionsmischung unter Rückfluß 30 min bei 103 °C gekocht, wobei weiterhin Stickstoff eingeleitet wurde, um eine Oxidation mit Luft-sauerstoff auszuschließen. Nach Ablauf der Hydrolysezeit wurde der Reaktionsansatz in Eiswasser gekühlt und über eine G1 Glasfritte abfiltriert. Es wurde so lange mit deionisiertem Wasser (ca. 2,5 l) gewaschen, bis die Waschlösung säurefrei war. Das erhaltene pulverförmige Produkt wurde bei Raumtemperatur unter Vakuum getrocknet und konnte anschließend direkt eingesetzt werden.

Da die verwendeten Cellulosesubstrate jeweils einen Restfeuchtegehalt an Wasser besaßen, wurde zur genauen Bestimmung der Einwaage an Festsubstanz der Wassergehalt mit der Trocknungswaage Moisture Analyzer MA 30 der Fa. Satorius ermittelt. Die im folgenden angeführten Einwaagen beziehen sich dabei jeweils auf den eigentlichen Feststoffgehalt der Substrate.

6.1.2 Chemikalien für Analysen

Zur Herstellung der EWNN-Lösung für die Grenzviskositätsmessungen wurden Natriumtartrat, Eisen(III)chlorid, 1,5 n Natronlauge und Sorbit jeweils vom Reinheitsgrad „reinst“ oder „zur Analyse“ von der Fa. Merck verwendet.

Methylenblauchlorid („für die Mikroskopie“) als basischer Farbstoff, Borsäure („zur Analyse“) und 0,1 n Natronlauge-Maßlösung für die kolorimetrische Bestimmung der sauren Gruppen waren von der Fa. Merck.

Das für die kolorimetrische Bestimmung der reduzierenden Gruppen benötigte 2,3,5-Triphenyltetrazoliumchlorid (TTC) und die 0,1 n Kalilauge-Maßlösung waren von der Fa. Merck, Methanol „zur Analyse“ von der Fa. Fluka.

Für die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl wurden 98 %-ige Schwefelsäure, 32 %-ige Natronlauge (jeweils „zur Analyse“), Kjeldahl-Tabletten (quecksilber- und selenfrei), je 0,1 n Salzsäure- und Natronlauge-Maßlösung und Mischindikator 5 für Ammoniaktitrationen benutzt. Alle diese Chemikalien stammten ebenfalls von der Fa. Merck.

Das für sämtliche Analysen verwendete Wasser war durch drei Ionentauscher deionisiert und hatte eine Leitfähigkeit von 0,5 - 5,0 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

6.1.3 Chemikalien für die Reaktionen an den reduzierenden Endgruppen und für die Polymerreaktionen

Borsäure, Calciumacetat, sämtliche Amine, Hydrazine und Hydrazide, auch die Oxidationsmittel Natriumchlorit und Natriumanthrachinon-2-sulfonat sowie die verwendeten Maßlösungen und Lösungsmittel stammten entweder von den Firmen Fluka, Merck, Aldrich oder von der Fa. Grüssing und waren vom Reinheitsgrad „zur Synthese“ bzw. „zur Analyse“. Das für die Darstellung der Säureamidbindungen gebrauchte N-(3-Dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimidhydrochlorid (EDC) war ebenfalls von Merck.

Einzige Ausnahme ist das bei der Kationisierung verwendete Glycidyltrimethylammoniumchlorid (GMAC), welches als technisches Produkt mit einem Aktivgehalt von etwa 73 % vorlag und unter dem Handelsnamen QUAB[®] 151 von der Fa. Degussa vertrieben wird.

Die für die Pfropfreaktionen benötigten aminoterminierten Polyethylenglykole und Polytetrahydrofurane waren bei den Firmen Fluka und Aldrich erhältlich. Auch das Acrylamid („zur Synthese“) stammte von der Fa. Fluka und wurde ohne weitere Vorbehandlung direkt zur Pfropfpolymerisation eingesetzt.

Sowohl bei den Modifizierungsreaktionen als auch für die Polymerreaktionen wurde ausschließlich deionisiertes Wasser verwendet.

6.1.4 Chemikalien zur Synthese des Radikalstarters

Als Ausgangsverbindung für die Synthese des Radikalstarters wurde die 4,4'-Azo-bis-(4-cyanovaleriansäure) von der Fa. Fluka eingesetzt, die vor ihrer Verwendung über Nacht unter Vakuum bei 25 °C getrocknet wurde.

Als Lösungsmittel wurden Dichlormethan und n-Hexan (jeweils „SeccoSolv: zur Analyse getrocknet“) sowie Ethanol und Pyridin (jeweils „zur Analyse“) verwendet, die mit Molekularsieben 0,3 nm getrocknet wurden. Diese Lösungsmittel wurden alle von der Fa. Merck bezogen. Technischer tert.-Butylmethylether und Methanol („zur Synthese“) kamen ohne vorherige Trocknung zum Einsatz.

Phosphorpentachlorid für die Chlorierung, Natriumhydrogencarbonat zur Neutralisation und Hydraziniumhydroxid für die Hydrazinolyse stammten ebenfalls von Merck.

Auch hierbei wurde, falls benötigt, deionisiertes Wasser verwendet.

6.2 Selektive Reaktionen an den reduzierenden Endgruppen mikrokristalliner Cellulosen

6.2.1 Direkte Umsetzungen mit Aminen, Hydrazinen und Hydraziden

Die durchgeführten Umsetzungen sind in Tabelle 22 zusammengefaßt. Im folgenden ist die allgemeine Versuchsvorschrift wiedergegeben, wobei eventuelle Abweichungen von dieser Vorschrift ebenfalls in der Tabelle vermerkt sind.

Zunächst mußten die Pufferlösungen angesetzt werden. Zur Vor- und Nachbehandlung der Cellulosen wurde eine 0,02 molare Calciumacetat-Lösung (3,16 g/l) verwendet. Die Reaktionen erfolgten in einer 0,2 molaren Boratpufferlösung (12,37 g/l), die mit 1 n Natronlauge (ca. 10 ml) auf pH 9,0 eingestellt wurde.

Zur Vorbehandlung wurden die Cellulosesubstrate in 100 ml (bei 5 g Substrat) oder 150 ml (bei 10 g) Calciumacetat-Lösung 16 h bei Raumtemperatur unter Rühren suspendiert. Das so vorbereitete Ausgangsmaterial wurde über eine G2 Glasfritte abgesaugt, mit etwas Boratpuffer gespült und mit den 100 bzw. 150 ml Boratpuffer in einen Rundkolben überführt. Nach Zugabe der Modifizierungsreagenzien wurde der Kolben verschlossen und 48 h in einem auf 35 °C temperierten Wasserbad geschüttelt.

Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde das Produkt abfiltriert, nochmals bei Raumtemperatur 2 h mit 50 bzw. 100 ml Acetatpuffer behandelt und erneut abgesaugt. Anschließend wurde die Cellulose mit 500-1000 ml deionisiertem Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Aufgrund der geringen Löslichkeit einiger Verbindungen mußten bei diesen Versuchen die Produkte vor der Nachbehandlung durch einen weiteren Waschprozeß mit organischen Lösungsmitteln aufbereitet werden.

Parallel dazu wurden auch je 5 g der Ausgangscellulosen jeweils entsprechend behandelt, jedoch ohne Zugabe der Stickstoffverbindungen. Durch die anschließende Bestimmung der reduzierenden Endgruppen an diesen Referenzproben konnte ein möglicher Einfluß der Reaktionsbedingungen auf den Gehalt der Endgruppen bei den Umsatzberechnungen berücksichtigt werden.

Tabelle 22: Reaktionsansätze für Umsetzungen der Cellulosen mit Amin-, Hydrazin- und Hydrazidverbindungen

Versuchsbezeichnung	Einwaage der Cellulose	Einwaage der Stickstoffverbindung	Bemerkung
Avi-BA	Avicel 5 g	n-Butylamin 0,73 ml	-
Avi-HA	Avicel 5 g	n-Hexylamin 0,98 ml	2 mal waschen mit 50 ml Methanol
Avi-DA	Avicel 5 g	n-Dodecylamin 1,37 g	2 mal waschen mit 50 ml Methanol
Avi-A	Avicel 5 g	Anilin 0,68 ml	2 mal waschen mit 50 ml Methanol
Avi-PH	Avicel 5 g	Phenylhydrazin 0,73 ml	2 mal waschen mit 50 ml Methanol
Avi-GT	Avicel 10 g	Girard T-Reagenz 2,48 g	-
Avi-EDA	Avicel 5 g	Ethylendiamin 0,48 ml	-

Tabelle 22 (Fortsetzung)

Versuchs- bezeichnung	Einwaage der Cellulose	Einwaage der Stickstoffverbindung	Bemerkung
Avi-DAH	Avicel 5 g	1,6-Diaminohexan 0,86 g	-
LinMC-DAH	Linters 10 g	1,6-Diaminohexan 1,49 g	-
Avi-PDA	Avicel 10 g	1,4-Phenylendiamin 0,80 g	10-facher Überschuß, 2 mal waschen mit 100 ml Tetrahydrofuran
LinMC-PDA	Linters 10 g	1,4-Phenylendiamin 0,68 g	10-facher Überschuß, 2 mal waschen mit 100 ml Tetrahydrofuran
Avi-SC	Avicel 5 g	Semicarbazid 0,82 g	-
LinMC-SC	Linters 5 g	Semicarbazid 0,71 g	-
Avi-ABH	Avicel 10 g	4-Aminobenzoesäure- hydrazid 2,23 g	2 mal waschen mit 150 ml Tetrahydrofuran
LinMC-ABH	Linters 10 g	4-Aminobenzoesäure- hydrazid 1,93 g	2 mal waschen mit 150 ml Tetrahydrofuran
Avi-ABuS	Avicel 10 g	4-Aminobuttersäure 1,53 g	-
Avi-ACS	Avicel 10 g	6-Aminocapronsäure 1,94 g	-
Avi-AS	Avicel 5 g	Anthranilsäure 1,01 g	2 mal waschen mit 50 ml Tetrahydrofuran
Avi-ABS	Avicel 5 g	4-Aminobenzoesäure 1,01 g	2 mal waschen mit 50 ml Tetrahydrofuran
LinMC-ABS	Linters 5 g	4-Aminobenzoesäure 0,88 g	2 mal waschen mit 50 ml Tetrahydrofuran
Avi-HBS	Avicel 10 g	4-Hydrazinobenzoe- säure 2,25 g	2 mal waschen mit 100 ml Tetrahydrofuran
LinMC-HBS	Linters 10 g	4-Hydrazinobenzoe- säure 1,95 g	2 mal waschen mit 100 ml Tetrahydrofuran

Die Einwaage der Amine bzw. Hydrazine und Hydrazide richtete sich jeweils nach der Anzahl der in den Substraten vorhandenen reduzierenden Endgruppen, die zuvor mit der Formazan-Methode bestimmt wurden (siehe Kapitel 6.4.3). Dies waren bei Avicel® PH-101 73,9 mmol/kg und bei den teilhydrolysierten Linters 64,3 mmol/kg. Die Reagenzien wurden dazu jeweils im etwa 20-fachen molaren Überschuß eingesetzt.

Die Oberflächenkationisierung der mikrokristallinen Cellulose an den Hydroxyl-Gruppen erfolgte nach einer Versuchsvorschrift von Ott¹⁰⁷. In einem 250 ml Rundkolben wurden 10 g Avicel® PH-101, 188 ml deionisiertes Wasser, 3,26 g (15,5 mmol) Glycidyltri-

methyllummoniumchlorid und als Katalysator 0,15 g (1,34 mmol) Diazabicyclo[2,2,2]-octan eingewogen. Der Kolben wurde verschlossen und 5 h im Wasserbad bei 65 °C geschüttelt. Anschließend wurde das Produkt abgesaugt, weitere 2 h mit 150 ml 0,02 n Calicumacetat-Lösung nachbehandelt, erneut filtriert und mit ca. 600 ml Wasser gewaschen. Unter Vakuum wurde die kationische Cellulose im Exsikkator bei Raumtemperatur getrocknet.

6.2.2 Selektive Oxidationen der Cellulosen

6.2.2.1 Chlorit-Oxidation

Zur Oxidation der Cellulose mit Natriumchlorit als Oxidationsmittel¹⁴¹ wurden in einem 400 ml Erlenmeyerkolben 250 ml 1 n Essigsäure vorgelegt, in der 4,5 g (0,05 mol) Natriumchlorit gelöst war. Nach der Zugabe von 10 g Avicel[®] PH-101 wurde der Kolben mit Parafilm verschlossen und 3 Tage bei Raumtemperatur im Dunkeln stehengelassen. Um das sich während der Reaktion bildende Chlordioxid zu entfernen, wurde mehrmals so lange Luft in die Reaktionslösung eingeblasen, bis keine gelbe Färbung mehr zu erkennen war. Die Aufbereitung des Reaktionsprodukts erfolgte durch Filtration und mehrmaliges Waschen mit 500 ml Wasser, 50 ml 0,1 n Salzsäure, weiteren 1000 ml Wasser (bis säurefrei) und letztlich mit 100 ml Methanol. Getrocknet wurde die oxidierte Cellulose etwa 48 h bei Raumtemperatur unter Vakuum im Exsikkator.

6.2.2.2 Anthrachinon-Oxidation

Die Oxidation mit Natriumanthrachinon-2-sulfonat wurde nach einer modifizierten Vorschrift von Heikkilä¹¹⁴ durchgeführt. In einen 500 ml Dreihalskolben mit 10 g Avicel[®] PH-101 wurden 250 ml 0,25 n Natronlauge und 0,5 g (1,5 mmol) des Oxidationsmittels zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 2 h bei 90 °C unter Rückfluß gerührt. Nach dieser Behandlung wurde der Kolben mit Eiswasser gekühlt, das Produkt abgesaugt und mit 500 ml Wasser gewaschen. Zur Entfernung des restlichen Oxidationsmittels wurde die Cellulose wieder in der Kolben überführt und etwa 5 min in 100 ml 0,1 n Salzsäure auf 90 °C erhitzt. Bevor das Produkt bei Raumtemperatur im Exsikkator unter Vakuum getrocknet werden konnte, wurde es erneut abfiltriert und mit ca. 1000 ml Wasser bzw. 100 ml Methanol gewaschen.

6.2.2.3 TTC-Oxidation

Die Durchführung der Oxidation mit 2,3,5-Triphenyltetrazoliumchlorid (TTC) basierte auf einem analytischen Verfahren zur Bestimmung der reduzierenden Carbonylgruppen⁹⁵. Dazu wurden in einem 500 ml Dreihalskolben 1 g (3,0 mmol) dieser Substanz in 100 ml Wasser gelöst. Nach der Zugabe von 100 ml 0,1 n Kalilauge und 10 g Avicel® PH-101 wurde die Suspension unter Rückfluß und Rühren 30 min auf einer Temperatur von 90 °C gehalten. Danach wurde der Kolben mit Eiswasser gekühlt, die oxidierten Cellulosen durch Filtration auf einer G2 Glasfritte isoliert und mit 100 ml Methanol wieder in das Gefäß überführt. Diese Prozedur wurde solange wiederholt, bis das Methanol im Filtrat keine Rotfärbung mehr zeigte (etwa fünf Waschzyklen). Das Produkt wurde nochmals mit 100 ml 0,1 n Salzsäure und 1000 ml Wasser gespült und im evakuierten Exsikkator bei Raumtemperatur getrocknet.

6.2.2.4 Hypobromit-Oxidation

Die Hypobromit-Oxidation wurde in Anlehnung an die Versuchsvorschriften von Frush¹¹⁵ und von Emmerling^{76, b)} ausgeführt. Die dabei verwendete Elektrolyseapparatur bestand aus einem Gleichrichter, einem verstellbaren Widerstand zur Regulierung der Spannung, einem Amperemeter und zwei Platinelektroden. In einer Petrischale wurden 10 g Avicel® PH-101 bzw. teilhydrolysierte Linters sowie 0,5 g (4,9 mmol) Natriumbromid eingewogen, jeweils mit 200 ml deionisiertem Wasser versetzt und unter Rühren auf einem Magnetrührer bei Raumtemperatur suspendiert. Nachdem die Platinelektroden vollständig in die Suspension eingetaucht wurden, wurde die Spannung so eingestellt (ca. 13 V), daß man eine Stromstärke von 0,5 A erhielt. Die Elektrolysedauer betrug 20 min, wobei danach noch weitere 5 min ohne Spannung weiter gerührt wurde. Der Ansatz wurde über eine G2 Glasfritte abgesaugt und mit 200 ml Wasser, 50 ml 0,1 n Salzsäure und nochmals mit etwa 800 ml Wasser gewaschen. Das Produkt wurde bei Raumtemperatur unter Vakuum im Exsikkator getrocknet.

6.2.3 Umsetzungen an oxidierten Cellulosen

Dieser allgemeine Ansatz zur Umsetzung der oxidierten Cellulosen mit Diaminen bezieht sich auf eine Celluloseeinwaage von 5 g. Bei anderen Einwaagen wurden jeweils die Mengen aller Reaktions- und Waschlösungen entsprechend erhöht bzw. verringert (siehe Tabelle 23).

Als Ausgangssubstrate wurden die Cellulosen Avicel® PH-101 und teilhydrolysierte Linters verwendet, die aus der Oxidation mit Hypobromit resultierten. Diese wurden in einem verschießbaren Erlenmeyerkolben mit Schliffstopfen (100 ml) in 10 ml Wasser suspendiert. In einem Becherglas wurde die jeweilige Menge an Diamin in 40 ml deionisiertem Wasser gelöst. Der pH dieser Lösung wurde mit 2,5 n Salzsäure (etwa 0,3 ml) und einigen Tropfen 0,1 n Salzsäure auf 5,0 eingestellt. Danach wurde N-3-Dimethylaminopropyl-N'-ethylcarbodiimidhydrochlorid zugegeben, wobei die Lösung gegebenenfalls erneut auf pH 5,0 eingestellt werden mußte. Beide Ansätze wurden im Erlenmeyerkolben vermischt (pH 5,0) und bei Raumtemperatur auf einem Magnetrührer gerührt.

Nach 18 h wurde das Produkt auf einer G2 Glasfritte abgesaugt, mit 500 ml Wasser gewaschen und 1 h mit 50 ml 0,02 n Calciumacetatlösung nachbehandelt. Nach erneuter Filtration wurde wiederum mit 500 ml Wasser gespült und bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet.

Tabelle 23: Reaktionsansätze für Umsetzungen der oxidierten Cellulosen mit Diaminen

Versuchsbezeichnung	Einwaage der Cellulose	Einwaage der Diamine	Einwaage Carbodiimid (EDC)
Avi-Ox-EDA	Avi-Ox 5 g	Ethylendiamin 80 µl	230 mg
LinMC-Ox-EDA	LinMC-Ox 5 g	Ethylendiamin 55 µl	155 mg
Avi-Ox-DAH	Avi-Ox 5 g	1,6-Diaminohexan 140 mg	230 mg
Avi-Ox-EDEA	Avi-Ox 3 g	2,2'-(Ethylendioxy)-bis-(ethylamin) 110 µl	138 mg
LinMC-Ox-EDEA	LinMC-Ox 3 g	2,2'-(Ethylendioxy)-bis-(ethylamin) 75 µl	94 mg
Avi-Ox-PDA	Avi-Ox 5 g	1,4-Phenylendiamin 260 mg	460 mg
LinMC-Ox-PDA	LinMC-Ox 10 g	1,4-Phenylendiamin 90 mg	155 mg

Die Einwaagen der Diamine und von N-3-Dimethylaminopropyl-N'-ethylcarbodiimidhydrochlorid (EDC) bezogen sich dabei jeweils auf den Gehalt der vor den Reaktionen in den oxidierten Cellulosen vorliegenden sauren Gruppen, die durch kolorimetrische Analyse zuvor bestimmt werden mußten (siehe Metylenblau-Methode Kapitel 6.4.2).

Bei den oxidierten Avicel® PH-101 waren dies 48,2 mmol/kg und bei den oxidierten mikrokristallinen Linters 32,8 mmol/kg. Die Diamine und Carbodiimid wurden dazu jeweils im fünffachen Überschuß eingesetzt.

Parallel zu allen Umsetzungen wurden jeweils Referenzversuche mit den entsprechenden Diaminen bei gleicher Einwaage durchgeführt, jedoch ohne Zugabe von Carbodiimid. Bei den anschließenden Analysen zur Umsatzbestimmung dieser Reaktionen wurden sowohl die Proben als auch die Referenzproben herangezogen, um somit auch hier mögliche Einflüsse der Reaktionsbedingungen bzw. eventuell adsorbierte Diaminrückstände bei der Auswertung mit einbeziehen zu können.

6.3 Polymerreaktionen

6.3.1 Durchführung der Pfropfreaktionen mit Polyetherglykolen

Die Pfropfreaktionen der carboxylfunktionalisierten Cellulosen mit aminoterminierten Polyetherglykolen bzw. mit der niedermolekularen Modellsubstanz EDEA erfolgten analog der in Kapitel 6.2.3 beschriebenen Versuchsdurchführungen, wobei die Polymeren und die Carbodiimide entsprechend im fünffach molaren Überschuß zur Anzahl der Carboxylgruppen in den Cellulosen zugesetzt wurden (32,8 mmol/kg saure Gruppen nach Oxidation und 29,3 mmol/kg nach Funktionalisierung der teilhydrolysierten Linters mit 4-Hydrazinbenzoesäure). Als einzige Abweichung von der dortigen Vorschrift wurden bei den Umsetzungen mit den Polytetrahydrofuranen die resultierenden Produkte nach den Pfropfreaktionen zusätzlich mit je 50 ml Tetrahydrofuran nachbehandelt. Auch hier wurden zu allen Umsetzungen jeweils entsprechende Referenzversuche ohne das Carbodiimid EDC durchgeführt.

Die Einwaagen und eventuelle Abweichungen von der oben beschriebenen Vorschrift sind in Tabelle 24 aufgeführt.

Tabelle 24: Reaktionsansätze für Umsetzungen der carboxylfunktionalisierten Cellulosen mit Polyetherglykolen und der Modells substanz EDEA

Versuchsbezeichnung	Einwaage der Cellulose	Einwaage der Diamine	Einwaage Carbodiimid (EDC)
LinMC-Ox-EDEA	LinMC-Ox 3 g	2,2'-(Ethylendioxy)-bis-(ethylamin) 75 µl	94 mg
LinMC-Ox-2AP PEG ₂₀₀₀	LinMC-Ox 3 g	O,O'-Bis(2-aminopropyl)-PEG ₂₀₀₀ 985 mg	94 mg
LinMC-HBS-EDEA	LinMC-HBS 3 g	2,2'-(Ethylendioxy)-bis-(ethylamin) 65 µl	85 mg
LinMC-HBS-2AP PEG ₆₀₀	LinMC-HBS 5 g	O,O'-Bis(2-aminopropyl)-PEG ₆₀₀ 440 mg	140 mg
LinMC-HBS-2AP PEG ₂₀₀₀	LinMC-HBS 3 g	O,O'-Bis(2-aminopropyl)-PEG ₂₀₀₀ 880 mg	85 mg
LinMC-HBS-2AE PEG ₃₄₀₀	LinMC-HBS 5 g	O,O'-Bis(2-aminoethyl)-PEG ₃₄₀₀ 2500 mg	140 mg
LinMC-HBS-3AP PTHF ₁₁₀₀	LinMC-HBS 5 g	O,O'-Bis(3-aminopropyl)-PTHF 810 mg	140 mg (Nachbehandlung mit THF)
LinMC-HBS-4AP PTHF ₁₂₀₀	LinMC-HBS 5 g	O,O'-Bis(4-aminobenzoat)-PTHF 880 mg	140 mg (Nachbehandlung mit THF)

6.3.2 Synthese der reaktiven Azoinitiatoren

6.3.2.1 4,4'-Azo-bis-(4-cyanovaleriansäuredichlorid)

Zur Herstellung von 4,4'-Azo-bis-(4-cyanovaleriansäuredichlorid)¹³⁴ ABCC wurden in einem 500 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rührer 10 g (35,7 mmol) 4,4'-Azo-bis-(4-cyanovaleriansäure) in 100 ml kaltem Dichlormethan unter Rühren gelöst und in einem Eisbad auf 0 °C gekühlt. Währenddessen wurde durch eine Kapillare, die unterhalb des Tropftrichters angebracht war, mit konzentrierter Schwefelsäure getrockneter Stickstoff in die Lösung eingeleitet. Zum Gasauslaß wurde die dritte Öffnung des Kolbens mit einem Trockenrohr verschlossen. In dem Tropftrichter wurden 80 g (385 mmol) Phosphorpentachlorid in 180 ml Dichlormethan suspendiert, das auf etwa 0 °C temperiert war. Durch langsames Zutropfen wurde diese Suspension in den Reaktionskolben überführt, wobei anschließend mit weiteren 20 ml kaltem Dichlormethan der Tropftrichter nachgespült wurde. Insgesamt wurde die Reaktionslösung 24 h unter Stickstoff gerührt, wobei sich das zur Kühlung verwendete Eiswasser auf Raumtemperatur aufwärmte.

Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde der gelbe Rückstand abfiltriert und das Filtrat in einer trockenen Flasche mit 600 ml getrocknetem n-Hexan versetzt. Das bei 0 °C nach etwa 48 h auskristallisierte weiße Produkt wurde abfiltriert und mit kaltem n-Hexan gewaschen. Nach Trocknung im Exsikkator unter Vakuum bei 0 °C wurden 8,54 g (26,9 mmol) 4,4'-Azo-bis-(4-cyanovaleriansäuredichlorid) mit einer Ausbeute von etwa 75 % erhalten.

6.3.2.2 4,4'-Azo-bis-(4-cyanovaleriansäurediethylester)

Für die Synthese von 4,4'-Azo-bis-(4-cyanovaleriansäurediethylester) ABCEE wurden 7,45 g (23,5 mmol) 4,4'-Azo-bis-(4-cyanovaleriansäuredichlorid) bei 0 °C in 30 ml Dichlormethan in einem 100 ml Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Gaseinleitung unter Stickstoff gelöst. In den Tropftrichter wurden mit 6 ml (103 mmol) Ethanol, 20 ml Dichlormethan und 15 ml Pyridin (jeweils getrocknet) vorgelegt und unter weiterer Stickstoffzufuhr innerhalb von ca. 2 h zum gelösten Initiator zugetropft. Da die Reaktionstemperatur nicht über minus 5 °C ansteigen durfte, wurde der Reaktionskolben mit einer Kältemischung gekühlt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch ohne weitere Kühlung über Nacht weiter gerührt.

Der Reaktionsansatz wurde in 400 ml deionisiertes Eiswasser geschüttet und vorsichtig mit 5 n Salzsäure angesäuert. Unter kräftigem Schütteln wurde das Produkt dreimal mit je 200 ml tert.-Butylmethylether aus der wäßrigen Phase extrahiert. Bevor der Ether unter Vakuum langsam vorsichtig abdestilliert werden konnte, wurden die zusammengebrachten Etherfraktionen mit je 100 ml einer konzentrierten Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser neutralisiert. Zur Aufbereitung des Produktes wurde der Rückstand in 300 ml Ethanol aufgenommen, mit 300 ml Wasser verdünnt und bei minus 20 °C auskristallisiert. Nach Filtration, Wäsche mit 100 ml kaltem Wasser und Trocknung bei Raumtemperatur im Vakuum konnten 5,95 g (17,7 mmol) 4,4'-Azo-bis-(4-cyanovaleriansäurediethylester) isoliert werden. Dies entspricht einer Ausbeute von etwa 75 % der eingesetzten Menge an Dichlorid.

6.3.2.3 4,4'-Azo-bis-(4-cyanovaleriansäuredihydrazid)

4,4'-Azo-bis-(4-cyanovaleriansäuredihydrazid) ABCH wurde durch Hydrazinolyse aus dem Diester des Azoinitiators hergestellt. Dazu wurden 5,75 g (17,1 mmol) 4,4'-Azo-bis-(4-cyanovaleriansäurediethylester) in 50 ml Methanol unter Rühren in einem 100 ml

Dreihalskolben mit Rührer und Tropftrichter gelöst. Nachdem zu der auf 0 °C abgekühlten Lösung ein Gemisch aus 3,0 ml (62 mmol) Hydraziniumhydroxid und 10 ml Methanol langsam zugetropft wurde, wurde der Ansatz noch weitere 48 h auf einer Reaktionstemperatur von 0 °C gehalten. Anschließend wurde an das System Vakuum angelegt (etwa 40 mbar), um auf diese Weise sowohl das Methanol als auch das abgespaltene Ethanol durch Destillation fast vollständig zu entfernen. Hierzu wurde zusätzlich gegen Ende des Prozesses, nachdem der größte Teil der Lösung abgedampft war, die Temperatur auf ca. 25 °C erhöht.

Zur Reinigung des Produktes wurde der Rückstand in 50 ml Methanol aufgenommen und nach Zugabe von 50 ml tert.-Butylmethylether bei minus 20 °C mehrere Tage stehengelassen. Das hierbei auskristallisierende Dihydrazid wurde abfiltriert, mit etwas Methanol (minus 20 °C) und kaltem Wasser gewaschen und im Exsikkator bei Raumtemperatur unter Vakuum getrocknet. Letztendlich konnten mit einer Ausbeute von etwa 70 % 4,18 g (12,1 mmol) 4,4'-Azo-bis-(4-cyanovaleriansäuredihydrazid) gewonnen werden, das nach dieser Synthese als Dihydrat vorlag.

6.3.3 Bindung des Radikalstarters

Die Bindung des Azoinitiators an die mikrokristallinen Linters erfolgte nach der in Kapitel 6.2.1 beschriebenen allgemeinen Versuchsvorschrift zur selektiven Umsetzung an den reduzierenden Endgruppen, wobei als Reaktionsansatz 10 g der teilhydrolysierten Linters und 2,21 g (6,4 mmol) 4,4'-Azo-bis-(4-cyanovaleriansäuredihydrazid) eingesetzt wurden. Aufgrund der thermischen Unbeständigkeit wurde abweichend von dieser Vorschrift lediglich die Umsetzung bei einer Temperatur von nur 25 °C durchgeführt, die Reaktionszeit hingegen wurde auf 72 h verlängert. Das Produkt (LinMC-ABCH) wurde anschließend wie dort beschrieben aufbereitet.

6.3.4 Durchführung der radikalischen Pfropfpolymerisation mit Acrylamid

Unter Stickstoffatmosphäre wurde in einem 500 ml Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Gaseinleitung die Pfropfpolymerisation bei einer Stoffdichte von 3 % (6 g LinMC-ABCH in 200 ml), entsprechend einer Initiatorkonzentration von 0,74 mmol/l, durch Erhöhung der Temperatur auf 60 °C gestartet. Reaktionsmedium war hierbei eine 10 %ige (w/v) Acrylamid-Lösung (20 g Acrylamid in 200 ml Wasser), die

zuvor im Vakuum entgast werden mußte. Während der Polymerisation wurde der Ansatz ständig gerührt und mit Stickstoff gespült. Mit Hilfe einer Injektionsspritze wurden jeweils nach 2, 5, 20 und 32 h kleine Probemengen aus dem Reaktionsgefäß gezogen, bevor die gesamte Reaktion nach 48 h abgebrochen wurde.

Zur Aufbereitung der Proben und des gesamten Polymerisationsansatzes wurden die Reaktionen jeweils durch Verdünnen mit einem Überschuß an Eiswasser beendet und die verdünnte Reaktionslösung mit den Restmonomeren anschließend durch Filtration entfernt. Dabei wurde ein Teil der Filtrate (ca. 20 ml) zur Isolierung der gelösten Homopolymeren tropfenweise in 300 ml Ethanol gefällt, das ausfallende Nebenprodukt abfiltriert, mit je 100 ml Ethanol gewaschen und im Exsikkator unter Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

Die Reinigung der Cellulose mit dem gebundenen Polyacrylamid erfolgte durch sukzessive Extraktion mit Wasser. Dazu wurde das Produkt jeweils eine Stunde bei Raumtemperatur in 100 bzw. 500 ml Wasser suspendiert und über eine Glasfritte abgesaugt. Dieser Waschprozeß wurde solange wiederholt, bis in den Filtraten keine Homopolymeren durch Ausfällen in Ethanol mehr festgestellt werden konnten. Hierzu waren meist vier Zyklen notwendig. Nach einem erneuten Extraktionsdurchgang wurden die Proben bzw. das Produkt (LinMC-ABCH-PAAm) unter Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

6.4 Analytische Untersuchungen

6.4.1 Grenzviskositätsmessungen

Das Prüfverfahren zur Bestimmung der Grenzviskositätszahl der mikrokristallinen Cellulosen wurde nach der Zellchemig-Vorschrift IV/50/69 durchgeführt⁹¹. Zur Probenvorbereitung wurden je zweimal etwa 25 mg der Cellulosen auf zwei Kommastellen genau eingewogen und mit je 50 ml der EWNN-Lösung versetzt. Die hellgrüne Suspension wurde dann in einer Schüttelmaschine bei ca. 4 °C 16 h geschüttelt. Danach wurde in einem Ubbelohde-Viskosimeter Nr. Ia, das sich in einem Thermostat (20 °C) befand, die klare Lösung temperiert und deren Auslaufzeit t gemessen, bis sie nur noch um eine Zentel Sekunde differierte. Ebenso wurde die Auslaufzeit des reinen Lösungsmittels t_0 durch mehrmaliges Messen bestimmt.

Berechnung der Grenzviskositätszahl:

Nach dem Gesetz von Hagen und Poiseuille ist die Viskosität einer Lösung proportional zur Durchlaufzeit durch eine Kapillare. Bei gleichen Durchflußvolumina von Polymerlösung und reinem Lösungsmittel ergibt sich aus dem Verhältnis der Viskosität der Polymerlösung η zur Viskosität des reinen Lösungsmittels η_0 die sogenannte relative Viskosität η_{rel} . Da solche Viskositätsmessungen bei starker Verdünnung der Lösungen vorgenommen werden, können zur Bestimmung von η_{rel} die Viskositäten η und η_0 auch durch die Laufzeiten t und t_0 entsprechend Gleichung (49) ersetzt werden.

$$\eta_{\text{rel}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} \quad (49)$$

Als spezifische Viskosität η_{spez} einer Lösung bezeichnet man die Viskositätserhöhung bezogen auf die Viskosität des reinen Lösungsmittels:

$$\eta_{\text{spez}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{t - t_0}{t_0} = \eta_{\text{rel}} - 1 \quad (50)$$

Dividiert durch die Polymerkonzentration in der Lösung, ergibt sich hieraus die reduzierte spezifische Viskosität η_{spez} / c . Da diese aber konzentrationsabhängig ist, wird zur Charakterisierung des viskosimetrischen Verhaltens der Polymeren nach der Aufnahme einer Konzentrationsreihe auf die Konzentration von $c = 0$ extrapoliert und man erhält so die Grenzviskositätszahl $[\eta]$, die durch Gleichung (51) definiert ist.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{spez}}}{c} \quad (51)$$

Die Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität von Cellulose-EWNN-Lösungen kann gut mit der Schulz-Blaschke Gleichung (52) beschrieben werden. Ist die system-spezifische Konstante k_η bekannt (hier $k_\eta = 0,339$), kann damit eine rechnerische Bestimmung der Grenzviskositätszahl auch aus Einzelmessungen erfolgen.

$$[\eta] = \frac{\eta_{\text{spez}} / c}{1 + k_\eta \cdot \eta_{\text{spez}}} \quad (52)$$

6.4.2 Kolorimetrische Analyse der sauren Gruppen

Zur kolorimetrischen Bestimmung der sauren Gruppen in den Cellulosen⁹⁴ wurden in einem 300 ml Erlenmeyerkolben etwa 0,5 g der Probe auf drei Kommastellen genau ein-

gewogen. Hierzu wurden exakt 50 ml 0,02 n Boratpuffer zugegeben, der zuvor mit 1 n Natronlauge auf pH 8,5 eingestellt wurde. Zu dieser Suspension dosiert man exakt 50 ml der 1 n Methylenblauchlorid-Lösung. Gleichzeitig wurden für eine Blindprobe ebenfalls je 50 ml Boratpuffer und Methylenblauchlorid-Lösung in einen weiteren Erlenmeyer ohne Probe pipettiert. Die Kolben wurden verschlossen und auf einem Laborschüttler bei Raumtemperatur geschüttelt.

Nach einer Stunde wurde ein Teil (ca. 80 ml) der Suspension entnommen und 30 min bei 5000 U/min zentrifugiert. Von der überstehenden Lösung wurden genau 10 ml aus den Zentrifugenröhrchen in einen 250 ml Meßkolben überführt, dieser mit 10 ml 0,1 n Salzsäure und deionisiertem Wasser bis zur Eichmarke aufgefüllt und die Adsorption dieser Lösung bei einer Wellenlänge von $\lambda = 663 \text{ nm}$ in einer 1 cm Küvette gegen Wasser als Referenz gemessen. Ebenso wurde mit der Blindprobe verfahren.

Die durch die sauren Gruppen der Cellulose adsorbierte Menge an Methylenblau errechnet sich aus der Differenz der in der Blindprobe und der im Probenüberstand kolorimetrisch ermittelten Konzentration an Methylenblau. Durch die Kalibrierung mit einer Reihe verschieden konzentrierter Methylenblauchlorid-Lösungen läßt sich nach Gleichung (53) der Gehalt an sauren Gruppen n_{MB} in mmol kg^{-1} Cellulose bestimmen.

$$n_{\text{MB}} = \frac{(E_0 - E) \cdot x}{m \cdot g \cdot \frac{\text{TG}}{100}} \quad (53)$$

wobei bedeuten:

E_0 = Extinktion der Blindprobe

E = Extinktion des Probenüberstandes

x = Verdünnungsfaktor = 2500 ml

m = Steigung der Kalibrierungsgeraden = $72,586 \text{ l} \cdot \text{mmol}^{-1}$

g = Einwaage der Probe (feucht) / g

TG = Trockengehalt der Probe / %

6.4.3 Kolorimetrische Analyse der reduzierenden Gruppen

Zur Bestimmung der reduzierenden Endgruppen in Cellulosen erfolgte nach der Formazan-Methode nach Szabolcs⁹⁵. Es wurden jeweils 5 ml einer 1 %igen TTC-Lösung (1 g 2,3,5-Triphenyltetrazoliumchlorid auf 100 ml deionisiertes Wasser) und 5 ml 0,1 n Kaliumhydroxid-Lösung in einen 25 ml Rundkolben pipettiert und ca. 2 min in einem auf 90 °C vorgeheizten Wasserbad temperiert. Die vorgewärmte Lösung wurde

anschließend in einen weiteren Rundkolben überführt, in dem zuvor etwa 0,1 g der Probe auf drei Kommastellen exakt eingewogen worden war. Dieser Kolben wurde nun 15 min unter Rückfluß auf 90 °C gehalten. Dazu parallel wurde ein Blindversuch ohne Celluloseprobe durchgeführt.

Nach Ablauf der Reaktionszeit wurden die Kolben kurz in Eiswasser abgekühlt und der Kolbeninhalt jeweils über eine G3 Glasfritte mit einem Witt'schen Topf direkt in einen 100 ml Meßkolben abgesaugt. In kleinen Portionen wurde bei der Probe der Rückstand auf dem Frittenfilter mit insgesamt ca. 85 ml Methanol gewaschen, bis sich der rote Farbstoff vollständig herausgelöst hatte und der Rückstand farblos war. Beide Meßkolben wurden bis kurz vor der Eichmarke mit Methanol aufgefüllt, kräftig geschüttelt und bis zum Eichstrich aufgefüllt. In einer 1 cm Küvette wurde die Extinktion der Lösungen bei einer Wellenlänge von $\lambda = 492$ nm gegen Methanol als Referenz gemessen. Dies sollte relativ zügig geschehen, da der Formazan-Farbstoff auch in Methanol nur eine begrenzte Haltbarkeit besitzt.

Die Bestimmung der Steigung der Kalibrierungsgerade zur Konzentrationsbestimmung der Formazan-Lösungen erfolgte durch Messungen mit verschiedenen konzentrierten Glucose-Lösungen, die entsprechend den Blindproben nach der Analysenvorschrift behandelt und vermessen wurden. Auch hierbei waren jeweils Blindwertbestimmungen notwendig.

Der Gehalt an reduzierenden Gruppen in der Cellulose n_{red} ergibt sich letztendlich aus der Menge an entstandenem Formazan, wobei in diesem Fall bei der Berechnung die in der Blindprobe ermittelte Extinktion nach Gleichung (54) abgezogen werden muß.

$$n_{\text{red}} = \frac{(E - E_0) \cdot x}{m \cdot g \cdot \frac{\text{TG}}{100}} \quad (54)$$

hierbei bedeuten:

E_0 = Extinktion der Blindprobe

E = Extinktion des Probenfiltrats

x = Verdünnungsfaktor = 100 ml

m = Steigung der Kalibrierungsgeraden = 29,006 l · mmol⁻¹

g = Einwaage der Probe (feucht) / g

TG = Trockengehalt der Probe / %

6.4.4 Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl

Zur quantitativen Bestimmung des Stickstoffs in den Cellulosen wurde eine genau bekannte Menge (etwa 1 g) der zu untersuchenden Probe in den Aufschlußkolben eingewogen. Dabei wurde bei jeder Meßreihe einer der sechs Kolben leer gelassen, um auf diese Weise auch einen Blindwert zu erhalten. Nach der Zugabe von je zwei Kjeldahl-Tabletten, einigen Siedesteinen und 13 ml konzentrierter Schwefelsäure wurden die Proben in einer speziellen Apparatur (System Kjeltec der Firma Tector) bei ca. 380 °C aufgeschlossen, wobei die entstehenden Gase über eine Wasserstrahlpumpe abgesaugt wurden, der Stickstoff hingegen in Form von Ammoniumionen zurückblieb. Nach etwa 2 h wurden die Kolben aus dem Thermoblock genommen und zum Abkühlen mindestens 10 min stehen gelassen, bevor vorsichtig jeweils 50 ml Wasser zugegeben werden konnte. Falls sich dabei keine klare Lösung ergab, wurde der Kolben nochmals kurz bis zur vollständigen Lösung aller Substanzen im Aufschlußblock erhitzt.

Als Vorlage für die Wasserdampfdestillation wurden mit einem Dosimaten je 50 ml deionisiertes Wasser und exakt 10 ml 0,1 n Salzsäure in 200 ml Erlenmeyerkolben vorgelegt. Aufschlußkolben und Vorlage wurden in die Destillationseinheit eingesetzt, 50 ml 32 %iger Natronlauge zudosiert und der Dampfahn geöffnet. Der sich dabei bildende Ammoniak wurde solange mit dem Wasserdampf in die Vorlage destilliert, bis sich etwa 200 ml Wasserdampfkondensat angesammelt hatten. Anschließend wurden die durch den Ammoniak nicht verbrauchten Mengen an Salzsäure in den Vorlagekolben mit 0,1 N Natronlauge zurücktitriert.

Der Stickstoffgehalt n_N in den Cellulosen in mmol/kg errechnete sich nach Gleichung (55) aus der Differenz der bei der Titration der Bindprobe und der zu analysierenden Probe verbrauchten Menge an Natronlauge.

$$n_N = \frac{(V_0 - V) \cdot c \cdot 1000}{g \cdot \frac{TG}{100}} \quad (55)$$

hierbei bedeuten:

V_0 = Laugenverbrauch bei der Blindtitration / ml

V = Laugenverbrauch bei der Proben titration / ml

c = Konzentration der Salzsäure (hier 0,1 mol/l)

g = Einwaage der Probe (feucht) / g

TG = Trockengehalt der Probe / %

6.4.5 GPC-Untersuchungen

6.4.5.1 Trennbedingungen

Eluent: 0,05 n Phosphatpuffer, pH = 6,86 (je 0,025 mol/l Kaliumdihydrogenphosphat und di-Natriumhydrogenphosphat in Millipore-Wasser)
Säulen: drei hintereinandergeschaltete TSK-Gel-Säulen der Firma TosoHaas (G3000 PW_{XL}, G4000 PW_{XL} und G6000 PW_{XL})
Detektor: Differential-Refraktometer
Flußrate: 0,60 ml/min
Injektionsvolumen: 100 µl
Temperatur: 30,0 °C

Die Proben wurden mindesten 10 h im Eluenten gelöst, durch einen 0,45 µm Filter filtriert und über einen Autosampler auf die Säulen injiziert.

6.4.5.2 Quantitative Untersuchungen der Pfropfreaktion mit Polyethylenglykolen

Zur säurehydrolytischen Abspaltung des gebundenen Polyethylenglykols wurden in einen 50 ml Rundkolben exakt 0,25 g des Propfproduktes LinMC-HBS-2AE PEG₃₄₀₀ bzw. des Produkts aus dem entsprechenden Referenzversuch eingewogen und in 10 ml 2,5 n Salzsäure suspendiert. Unter Rückfluß wurde der Ansatz 5 h bei einer Temperatur von 75 °C gerührt, wobei die säurelabilen Hydrazonbindungen gespalten wurden und somit die Polymeren in Lösung gingen. Nachdem die Suspension abgekühlt war, wurde die zurückgewonnene Cellulose abfiltriert und mit 25 ml Wasser gespült. Anschließend wurde das Filtrat mit Natronlauge neutralisiert und gefriergetrocknet.

Die auf diese Weise isolierten Polymeren wurden über Nacht in exakt 6 ml Eluent gelöst und deren Konzentration mit der GPC bestimmt, die zuvor mit verschiedenen konzentrierten Polyethylenglykol-Lösungen (2AE PEG₃₄₀₀) kalibriert wurde. Die quantitative Auswertung zur Bestimmung der Pfropfausbeute erfolgte nach Gleichung (43) auf Seite 85.

6.4.5.3 Molmassenbestimmung des gebundenen und freien Polyacrylamids nach radikalischer Pfropfpolymerisation

Zur säurehydrolytischen Abspaltung des gebundenen Polyacrylamids wurden je 0,25 g der während der radikalischen Polymerisation gezogenen Proben bzw. des Endprodukts LinMC-ABCH-PAAm nach 48 h Reaktionszeit entsprechend der in Kapitel 6.4.5.2 be-

schriebenen Hydrolysevorschrift behandelt, wobei eine exakte Einwaage der Proben für die Hydrolyse hier nicht erforderlich war. Die Homopolymeren konnten direkt im Eluenten mit einer Konzentration etwa 1 mg/ml gelöst und anschließend gemessen werden.

Aus den Elugrammen dieser Proben wurden mit Hilfe der Software WINGPC 4 der Firma PSS GmbH die Molekulargewichtsverteilung sowie die statistischen Mittelwerte und die Polydispersität der jeweiligen Polymere ermittelt. Hierzu mußte zunächst eine Kalibrierung der GPC-Apparatur mit Pullulan-Standards erfolgen. Mit den Mark-Houwink-Konstanten $K = 97,8 \cdot 10^{-3} \text{ ml g}^{-1}$, $a = 0,52$ für Pullulane (in H_2O) bzw. $K = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ ml g}^{-1}$, $a = 0,82$ für Polyacrylamid (in H_2O)¹⁴² und der Eichkurve wurden dann die Meßdaten online jeweils direkt in die entsprechende Molmasse der Polyacrylamid-Moleküle nach Gleichung (56) umgerechnet.

$$\lg M_2 = \frac{1}{1+a_2} \cdot \lg \frac{K_1}{K_2} + \frac{1+a_1}{1+a_2} \cdot \lg M_1 \quad (56)$$

Die statistischen Mittelwerte der Molekulargewichtsverteilungen ergaben sich nach Gleichung (57) und (58) aus der Stoffmenge n , der Molmasse M und der Masse m der jeweiligen Polymere i . Aus dem Verhältnis M_w/M_n wurde die Polydispersität berechnet.

$$M_n = \frac{\sum n_i \cdot M_i}{\sum n_i} = \frac{\sum m_i}{\sum (m_i / M_i)} \quad (57)$$

$$M_w = \frac{\sum n_i \cdot M_i^2}{\sum n_i \cdot M_i} = \frac{\sum m_i \cdot M_i}{\sum m_i} \quad (58)$$

7 Zusammenfassung und Ausblick

Cellulose, das im wahrsten Sinne tragende Material der Biosphäre, besitzt eine natürliche Neigung zur Ausbildung übermolekularer Strukturen. Dieses durch die Biosynthese geschaffene Potential der Cellulose wird jedoch bei der konventionellen Verwertung des Rohstoffes meist nur unzureichend ausgeschöpft. Ziel der vorliegenden Arbeit waren daher Untersuchungen zur Herstellung neuartiger Cellulosematerialien unter Ausnutzung solcher natürlich vorgebildeter übermolekularer Strukturen, die nach selektiver chemischer Modifizierung zu Produkten mit strukturgebenden Eigenschaften führen können. Dabei sollte zunächst an gut isolierbaren Strukturelementen nativer Cellulosen untersucht werden, Polymere gezielt an bestimmte Oberflächenbereiche der Cellulosepartikel anzubringen, um so zu blockartigen Strukturen mit verschiedenartigen Polaritätsdomänen zu kommen.

An gut charakterisierten mikrokristallinen Cellulosen wurden dazu in einem ersten Schritt verschiedene Methoden entwickelt, die eine selektive Reaktivitätserhöhung der zugänglichen reduzierenden Endgruppen an den anisotropen Partikeln ermöglichten. Hierdurch ließen sich anschließend synthetische Prepolymere direkt an die aktivierten Endgruppen aufpfropfen. Als Alternative war es auch möglich, durch selektiv gebundene Radikalstarter Polymere *in situ* an den Endgruppen der Cellulose zu synthetisieren.

7.1 Untersuchungen zur Reaktivitätserhöhung der reduzierenden Celluloseendgruppen

Die als Ausgangssubstanzen zu verwendenden mikrokristallinen Cellulosen, Avicel® PH-101 und zum „level off“-DP teilhydrolysierte Buckeye Baumwollinters, wurden zunächst hinsichtlich ihrer chemischen Reinheit durch Analyse funktioneller Gruppen und Grenzviskositätsmessungen charakterisiert. Für die nachfolgenden selektiven Modifizierungsreaktionen stellten sich hierbei erwartungsgemäß die abgebauten Linters als besser geeignet heraus, da diese vor allem eine geringere Anzahl an Fremdgruppen aufwiesen (Kapitel 3).

Basierend auf publizierten Untersuchungen mit niedermolekularen Sacchariden und herkömmlichen Analysenmethoden zur Quantifizierung der in Halbacetalform vorliegenden reduzierenden Endgruppen in Cellulosefaserstoffen konnten durch selektive Um-

setzungen verschiedene aliphatische, aromatische und kationische Amino- und Hydrazinoverbindungen über Imin- bzw. Hydrazonbindungen an die verwendeten Substrate gebunden werden (Kapitel 4.1). Wurden solche Reaktionen mit bifunktionellen Reagenzien durchgeführt, die eine weitere reaktive Gruppe tragen, konnte eine gezielte Reaktivitätsänderung der so modifizierten Kettenenden der Cellulosemoleküle erreicht werden. Auf diese Weise war es möglich, die Endgruppen der Cellulose sowohl mit Aminogruppen als auch mit Carboxylgruppen zu versehen. Hierzu wurden verschiedene Reagenzien und Reaktionsführungen untersucht und die optimalen Bedingungen zur Endfunktionalisierung erarbeitet. Daß hierbei die höchsten Umsetzungen mit den Hydrazinverbindungen 4-Hydrazinobenzoesäure und 4-Aminobenzoesäurehydrazid erreicht werden konnten, wurde vor allem durch den sogenannten α -Effekt der Hydrazine begründet.

Eine weitere Möglichkeit zur Reaktivitätserhöhung der halbacetalischen Celluloseendgruppen war durch die selektive Oxidation dieser Gruppen gegeben (Kapitel 4.2). Hierzu wurden verschiedene Oxidationsmittel hinsichtlich ihrer Eignung und Selektivität getestet und beurteilt. Mit der Absicht, möglichst nur die Endgruppen, nicht jedoch die Hydroxylgruppen an den Mantelflächen der Cellulosen zu oxidieren, war hierbei insbesondere zu beachten, daß die Abnahme der reduzierenden Endgruppen gut mit der Zunahme an sauren Gruppen korrelierte. Als beste Methode erwies sich die Oxidation mit *in situ* gebildeten Hypobromit-Ionen.

An in dieser Weise oxidierten Cellulosen konnten anschließend Aminoverbindungen über Amidbindungen an die endständigen Carboxylgruppen gebunden werden (Kapitel 4.3). Da solche Reaktionen in der Regel nur unter Ausschluß von Wasser durchzuführen sind, wurde ein aus der Proteinchemie bekanntes Verfahren mit wasserlöslichen Carbodiimiden angewendet, das eine Amidbildung auch im wäßrigen Milieu erlaubte. Durch den Einsatz von aliphatischen und aromatischen Diaminen ließen sich auf diese Weise ebenfalls aminoterminierte Cellulosen herstellen.

Vergleichende Untersuchungen zeigten jedoch, daß dieses zweistufige Verfahren im Vergleich zur direkten Modifizierung der Cellulosen über Imin- bzw. Hydrazonbindungen letztendlich zu einer geringeren Umsetzung der ursprünglich vorhandenen reduzierenden Endgruppen führte. Die Ausarbeitung einer Methode zur Synthese von

Säureamiden stellte jedoch die Grundlage für weitere Reaktionen zur Polymeranbindung dar.

Zur Charakterisierung der Produkte wurden verschiedene Analysenmethoden angewendet. Ein direkter Nachweis der eingeführten stickstoffhaltigen Verbindungen erfolgte durch Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl, da diese Methode insbesondere bei den hierbei erhaltenen Produkten mit niedrigem Stickstoff- und hohem Kohlenstoffgehalt sehr gut reproduzierbare Ergebnisse lieferte. Bei den Untersuchungen zur Carboxylfunktionalisierung der Cellulose konnte die Zunahme der sauren Gruppen durch ein kolorimetrisches Verfahren mit Methylblau als basischer Farbstoff quantifiziert werden. Diese Technik kam ebenfalls bei der Beurteilung der oxidierten Cellulosen und bei den anschließenden Modifizierungsreaktionen zur Anwendung. Für die Umsatzbestimmung der Reaktionen und zur Überprüfung der Selektivität der verschiedenen Oxidationsmittel wurde ein weiteres kolorimetrisches Verfahren, die sogenannte Formazan-Methode, an die Bedingungen der heterogenen Reaktion angepaßt. Hierdurch ließ sich die Anzahl an reduzierenden Gruppen in den Cellulosesubstraten bestimmen. Schließlich war es auch bei einigen Produkten möglich, diese anhand von IR-Spektren zumindest qualitativ zu charakterisieren.

7.2 Untersuchungen zur selektiven topochemischen Bindung von Polymeren

Für eine selektive topochemische Polymeranbindung an die funktionalisierten mikrokristallinen Cellulosen stellten sich sowohl die direkte Pfropfung mit endterminierten Prepolymeren als auch eine Pfropfpolymerisation mit oberflächengebundenen Polymerisationsstartern als mögliche Wege heraus, die im folgenden untersucht wurden.

Zur direkten Pfropfung von Polymeren nach der sogenannten „grafting to“-Methode wurde versucht, aminoterminierte Polyglykolether an die carboxylfunktionalisierten Cellulosen über Amidbindungen zu koppeln (Kapitel 5.1). Dabei bestand einerseits die Möglichkeit, die selektiv oxidierten Cellulosen als Substrat zu verwenden. Bei dieser Variante ließen sich allerdings nur geringe Pfropfausbeuten erzielen. Hingegen resultierten aus den Umsetzungen der mit 4-Hydrazinbenzoesäure modifizierten Cellulose mit den Polyglykolethern deutlich höhere Umsätze. Diese Ergebnisse deuteten darauf hin, daß der Einbau der aromatischen Benzoesäuren im Vergleich zu den direkt am

Kettenende gebundenen sauren Gruppen nach der Oxidation zu einer erhöhten Zugänglichkeit zu den Carboxylgruppen geführt hatte.

Inwieweit der Reaktionsverlauf auch von der Art bzw. der Molmasse der Polymeren beeinflusst wird, wurde durch eine Auswahl verschiedener Polyglykolether und einer niedermolekularen Modellsubstanz untersucht. Dabei stellte sich heraus, daß bei den in dieser Arbeit verwendeten Polyethylenglykolen und Polytetrahydrofuranen sowohl eine Zunahme des Molekulargewichts als auch die abnehmende Löslichkeit keinen signifikanten Einfluß auf die Anzahl an gebundenen Polymeren ausübten. Somit nahm der Gewichtsanteil an gebundenen Polymeren fast unabhängig von deren Art mit steigendem Molekulargewicht zu. Im Hinblick darauf, daß im Produkt insgesamt ein möglichst hoher Gewichtsanteil an Polymeren erreicht werden sollte, waren für dieses Verfahren vor allem die Polyethylenglykole mit einem mittleren Molekulargewicht von $M_n = 3.400 \text{ g/mol}$ geeignet, da hierbei Pfropfprodukte mit dem höchsten Polymeranteil von etwa 3 Gew.-% resultierten.

Die Umsatzbestimmung der Pfropfreaktionen erfolgte aus dem Gesamtstickstoffgehalt und dem Gehalt an sauren Gruppen in den Pfropfprodukten. Zusätzlich konnte durch gelpermeationschromatographische Untersuchungen gezeigt werden, daß die Polyethylenglykole auch tatsächlich chemisch und nicht nur adsorptiv an den Cellulosen gebunden waren. Für diese Untersuchungen wurden die gepfropften Polymeren zuvor säurehydrolytisch vom Cellulosesubstrat abgespalten. Eine quantitative Auswertung der Chromatogramme führte zudem zu einer weiteren Bestätigung der Ergebnisse aus den chemischen Analysen.

Alternativ zur Pfropfreaktion mit Polyetherglykolen ist es daneben gelungen, Polymere auch nach der „grafting from“-Methode direkt an den Oberflächen der mikrokristallinen Cellulose zu synthetisieren (Kapitel 5.2). Durch die Fixierung eines reaktiven Radikalstarters an den reduzierenden Celluloseendgruppen konnte anschließend eine radikalische Oberflächenpolymerisation mit Vinyl-Monomeren initiiert werden. Ausgehend vom Säurehydrazid der 4,4'-Azo-bis-(4-cyanovaleriansäure), das zunächst durch eine dreistufiges Verfahren hergestellt werden mußte, konnte dieser Radikalstarter entsprechend den Umsetzungen mit Hydrazinverbindungen in vergleichbarer Menge selektiv an die Celluloseendgruppen über Hydrazonbindungen gebunden werden. Von hier aus wurde in einem weiteren Schritt durch thermische Initiierung eine radikalische Polymerisation mit

Acrylamid-Monomeren gestartet, wobei durch den homolytischen Zerfall der Azoinitiatoren neben dem oberflächengebundenen Polyacrylamid auch Homopolymere gebildet wurden.

Durch die Entnahme kleiner Probenmengen während der Reaktion ließ sich anhand des zunehmenden Stickstoffgehalts an den Cellulosepartikeln der kinetische Verlauf der Polymerisationsreaktion verfolgen. Dabei stellte sich heraus, daß diese Art der Polymeranbindung im Vergleich zur Pfropfreaktion mit Prepolymeren schon nach relativ kurzen Reaktionszeiten zu insgesamt deutlich höheren Polymeranteilen führte. Aussagen über den Polymerisationsgrad und die Anzahl der gebundenen Polymerketten konnten allerdings durch diese Untersuchungen nicht gemacht werden. Erst durch eine nachträgliche säurehydrolytische Abspaltung des Polyacrylamids war es möglich, die Polymeren gelpermeationschromatographisch zu charakterisieren. Dadurch konnte gezeigt werden, daß das Molekulargewicht der an der Oberfläche wachsenden Polymermoleküle im Verlauf der Polymerisation auf bis zu $M_n = 100.000 \text{ g/mol}$ angestiegen war. Parallel dazu wurde auch eine Zunahme der Polydispersität festgestellt. Aus den Umsatzberechnungen ging hervor, daß während der Polymerisationsreaktion jedoch nur ein relativ geringer Anteil des Polyacrylamids an den Celluloseoberflächen gebunden wurde. Dies deutete auf eine deutliche Reduzierung der Effektivität der Azoinitiatoren bei zunehmendem Initiatorumsatz hin, was auch bei vergleichbaren Untersuchungen zur radikalischen Oberflächenpolymerisation von verschiedenen Autoren gefunden wurde⁶³.

Bei einem direkten Vergleich beider Polymerreaktionen stellte sich jedoch heraus, daß trotz einer geringeren Anzahl an gebundenen Polyacrylamid-Molekülen der Polymeranteil durch die radikalische Pfropfpolymerisation aufgrund der weitaus größeren Molmasse auf über 10 Gew.-% gesteigert werden konnte. Daneben liegt ein weiterer Vorteil der „grafting from“-Methode in der Tatsache, daß Polymerisationen nach der Fixierung eines Radikalstarters mit einer Vielzahl von handelsüblichen Vinylmonomeren durchgeführt werden können. Für Pfropfreaktionen von fertigen Polymeren an die Cellulose („grafting to“) stehen hingegen wenige geeignete endterminierte Prepolymere zur Verfügung, wobei auch das Molekulargewicht der zu pfropfenden Polymeren nur bis zu einer gewissen Obergrenze zu vernünftigen Pfropfausbeuten führt⁵⁶.

7.3 Ausblick auf weiterführende Arbeiten

Die bisherigen Untersuchungen wurden alle mit der kommerziellen Avicel-Cellulose bzw. mit den zum „level-off DP“ teilhydrolysierten Baumwoll-Linters durchgeführt, da diese in genügend großer Menge zur Verfügung standen. Erwartungsgemäß ergab sich hierbei das Problem, daß diese Cellulosesubstrate sich aufgrund der Dimensionen (Partikelgrößen bis 150 μm) und der Inhomogenitäten bezüglich ihrer morphologischen Beschaffenheit für einen Aufbau von geordneten Strukturen kaum direkt eignen. Auch wurden die hier verwendeten Prepolymeren bzw. Monomeren für die Pfropfpolymerisation nicht unter möglichen strukturgebenden Aspekten ausgewählt. Bei dieser Arbeit stand vielmehr die Synthese und eine gute Charakterisierbarkeit der Produkte im Vordergrund, um somit zunächst zu grundlegenden Erkenntnissen der angewandten Methoden zu kommen.

Werden hingegen die hier beschriebenen Reaktionen zur Herstellung makroskopischer Cellulose-Blockcopolymeren an gut isolierten Cellulosemikrokristalliten durchgeführt, wobei auch die Wahl der zu verwendenden Polymeren gegebenenfalls variiert und auf das jeweilige System abgestimmt werden muß, können anisotrope Blockstrukturen entstehen, die aufgrund von verschiedenen Polaritätsdomänen zur einer Ausbildung von Überstrukturen in kolloidalen bzw. feindispersen Dimensionen befähigt sein müßten. Daß dabei die reduzierenden Endgruppen zum größten Teil an den Stirnflächen der Mikrokristallite vorliegen, wurde anhand von elektronenmikroskopischen Aufnahmen nach deren selektiven Kontrastierung belegt⁵ (siehe Abbildung 9 auf Seite 15).

Aufbauend auf den Untersuchungen von Dong et al.¹ sollte die Bereitstellung einer größeren Anzahl solcher isolierter Mikrokristallite realisierbar sein. Da demnach für mögliche Strukturbildungsprozesse zusätzlich auch eine Fraktionierung der kolloidalen Teilchen notwendig ist, müßten Methoden zur Vereinheitlichung der Partikel erarbeitet werden.

Auch ist es vorstellbar, eventuell gebildete Überstrukturen nachträglich durch Vernetzungsreaktionen zu stabilisieren. Hierzu würden sich beispielsweise die auch bei niedermolekularen Zuckern und Polysacchariden typisch verwendeten Vernetzungsmittel wie Epichlorhydrin oder Divinylsulfon anbieten¹⁴³.

Solche weitergehenden Untersuchungen über mögliche Strukturbildungsprozesse gut isolierter und anschließend chemisch modifizierter Mikrokristallite bleiben allerdings dem weiteren Verlauf dieses Gesamtprojektes vorbehalten.

Literaturverzeichnis

- ¹ Dong, X. M.; Revol, J.-F.; Gray, D. G.: Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose.
Cellulose **5** (1998), 19-32
- ² Odijk, T.: Theory of Lyotropic Polymer Liquid Crystals.
Macromolecules **19** (1986), No. 9, 2313-2327
- ³ Patt, R.; Wang, D. L.-K.: Qualitätsbeurteilung von Chemiezellstoffen.
Teil 2: Alkalilöslichkeit und Gesamtzuckeranalyse.
Das Papier **41** (1987), Nr. 1, 7-12
- ⁴ Blackwell, J.; Kolpak, F. J.; Gardner, K. H.: The structures of Celluloses I and II.
Tappi **61** (1978), No. 1, 71-72
- ⁵ Fengel, D.: Neuerer Erkenntnisse über die Feinstruktur der Cellulose.
Das Papier **47** (1993), Nr. 12, 695-702
- ⁶ Meyer, K. H.; Misch, L.: Positions des atomes dans le nouveau modèle spatial de la cellulose.
Helv. Chim. Acta **30** (1937), No. 31, 232-245
- ⁷ Atalla, R. H.; VanderHart, D. L.:
a) Studies of microstructure in native celluloses using solid state ^{13}C NMR.
Macromolecules **17** (1987), 1465-1472
b) Studies on the structure of cellulose using Raman spectroscopy and solid state ^{13}C NMR.
In: Schuerch, C. (Ed.): Cellulose and Wood: Chemistry and Technology.
New York: John Wiley and Sons, 1989, p. 169-187
- ⁸ Marchessault, R. H.; Sarko, A.: X-ray structures of Polysaccharides.
Adv. Carbohydr. Chem. **22** (1967), 421-483
- ⁹ Marchessault, R. H.; Sundararajan, P. R.: Cellulose.
In: Aspinall, G. (Ed.): The Polysaccharides.
Vol. 2, New York: Academic Press, 1983, p.11

- ¹⁰ Schurz, J.; Jànosi, A.; Zipper, P.: Röntgenographische Kristallinitätsuntersuchungen an Zellstoffen.
Das Papier **41** (1987), Nr. 12, 673-679
- ¹¹ Berthold, J.: Water adsorption and uptake in the fibre cell wall as affected by polar groups and structure.
Stockholm, Swedish Pulp and Paper Research Institute, Dissertation, 1996
- ¹² Temming, H.; Grunert, H.; Huckfeldt, H.: Temming-Linters. Technische Informationen über Baumwollcellulose.
2. Auflage, Glückstadt: Peter Temming AG, 1972
- ¹³ Naegli, C.: Die Stärkekörner, Pflanzenphysiologische Untersuchungen.
Zürich: K. Schulthess, 1858
- ¹⁴ Staudinger, H.: Über den micellaren oder makroskopischen Bau der Cellulosen.
Das Papier **5** (1951), Nr. 21/22, 438-445
- ¹⁵ Krässig, H.: Neuere Strukturansichten auf dem Gebiet der Cellulose.
Das Papier **33** (1979), Nr. 10A, V9-V20
- ¹⁶ Fengel, D.: Characterization of Cellulose by Deconvoluting the OH Valency Range in FTIR Spectra.
Holzforsch. **46** (1992), Nr. 4, 283-288
- ¹⁷ Newman; R.H.: Crystalline forms of cellulose in softwoods and hardwoods.
J. Wood Chem. Technol. **14** (1994), No. 3, 451-466
- ¹⁸ Fengel, D.; Stoll, M.: Crystals of cellulose grown from TFA solution.
Wood Sci. Technol. **23** (1989), 85-94
- ¹⁹ Purz, H. J.; Graf, H.; Fink, H.-P.: Electron-microscopic investigations of fibrillar and coagulation structures of cellulose.
Das Papier **49** (1995), Nr. 12, 714-730

- ²⁰ Hearle, J. W. S.:
a) The Fine Structure of Fibres and Crystalline Polymers.
J. Appl. Polymer Sci. **7** (1963), 1175-1192
b) In: Hearle, J. W. S.; Peters, R. H. (Hrsg.): Fibre Structure.
London, Manchester: Butterworth, 1963, S. 209 ff.
- ²¹ Hess, K.: Die Ultratextur von Faserstoffen.
Das Papier **11** (1957), Nr. 23/24, 553-562
- ²² Meller, A.: The Chemistry of Alkaline Degradation of Cellulose and Oxidized Cellulose I.
Holzforsch. **14** (1960), Nr. 3, 78-89
- ²³ Fengel, D.; Wegener, G.: Wood. Chemistry, Ultrastructure, Reactions.
Berlin, New York: Walter de Gruyter, 1984, S. 268-274
- ²⁴ Wood, T. M.: Enzymatic Conversion of Cellulose into D-Glucose.
In: BeMiller, J. N.; Manners, D. J.; Sturgeon, R. J. (ed.): Methods in Carbohydrate Chemistry. New York: John Wiley & Sons, 1994, p. 219-229
- ²⁵ Jayme, G.; Tröften, J.: Die Anwendung von Eisen-Weinsäure-Natrium-Komplexen (EWNN) zur viskosimetrischen Bestimmung des durchschnittlichen Polymerisationsgrades von Cellulosen.
Melliand Text. Ber. **47** (1966), Nr. 12, 1432-1436
- ²⁶ Steege, H.-H.; Philipp, B.: Herstellung, Charakterisierung und Anwendung mikrokristalliner Zellulose.
Zellstoff und Papier **3** (1974), 68-73
- ²⁷ Battista, O. A.: Hydrolysis and Crystallization of Cellulose.
Ing. Eng. Chem. **42** (1950), No. 3, 502-507
- ²⁸ Battista, O. A., Coppick, S.; Howsmon, J. A.; Morehead, F. F.; Sisson, W. A.: Level-Off Degree of Polymerisation. Relation to Polyphase Structure of Cellulose Fibers.
Ind. Eng. Chem. **48** (1956), No.2, 333-335

- ²⁹ Baehr, M. U.: Untersuchungen zur Struktur und zum Bindemechanismus von Cellulosepulvern unter besonderer Berücksichtigung mechanisch zerkleinerter Produkte. Braunschweig, TU, Dissertation, 1990
- ³⁰ Rånby, B. G.: The Cellulose Micelles. Tappi **35** (1952), No. 2, 53-58
- ³¹ Hieta, K.; Kuga, S.; Usuda, M.: Electron Staining of Reducing Ends Evidences a Parallel-Chain Structure in Valonia Cellulose. Biopolymers **23** (1984), 1807-1810
- ³² Kuga, S.; Brown Jr., R. M.: Silver labeling of the reducing ends of bacterial cellulose. Carbohydr. Res. **180** (1988), 345-350
- ³³ Thiéry, J.-P.: Mise en Évidence des Polysaccharides sur Coupes Fines en Microscopie Électronique. J. Microscopie (Paris) **6** (1967), No. 7, 987-1018
- ³⁴ Maurer, A.; Fengel, D.: Parallel orientation of the molecular chains in cellulose I and cellulose II deriving from higher plants. Holz, Roh-, Werkst. **50** (1992), 493
- ³⁵ Ahlgren, P.: The application of microcrystalline cellulose in pharmaceutical tablet-making. Nordic Pulp Paper Res. J. (1995), No. 1, 12-16
- ³⁶ Battista, O. A.; Schmith, P. A. US-Patent (1961), No. 2,978,446
- ³⁷ Fery, N.; Laible, R.; Hamann, K.: Polyreaktionen an Pigmentoberflächen, III. Mitteilung: Polyreaktionen an SiO₂-Oberflächen. Angew. Makromol. Chem. **34** (1973), Nr. 494, 81-109
- ³⁸ Nakatsuka, T.: Polyacrylate-Graft Silica Gel as a Support of Lipase Interesterifying Triacylglycerol in Organic Solvent. J. Appl. Polym. Sci. **34** (1987), 2125-2137

- ³⁹ Heibel, C.; Rühe, J.; Knoll, W.: Tethered membranes on solid supports.
Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.) **38** (1997), No. 1, 956-957
- ⁴⁰ Verlaan, J. P. J.; Bootsma, J. P. C.; Challa, G.: Immobilization of a homogeneous macromolecular copper catalyst for the oxidative coupling of phenols.
J. Mol. Catal. **14** (1982), 221-218
- ⁴¹ Hashimoto, K.; Fujisawa, T.; Kobayashi, M.; Yosomiya, R.: Graft Copolymerization of Glass Fibre and Its Application.
J. Appl. Polym. Sci. **27** (1982), 4529-4539
- ⁴² Hamann, K.; Laible, R.: Herstellung stabiler Adsorptionsschichten und ihre Bedeutung für die Dispergierung von Pigmenten.
Fatipec Jahrbuch **14** (1978), 17-32
- ⁴³ Trejo-O'Reilly, J.-A.; Cavaille, J.-Y.: The surface chemical modification of cellulosic fibres in view of their use in composite materials.
Cellulose **4** (1997), 305-320
- ⁴⁴ Oosterling, M.; Sein, A.; Schouten, A. J.: Anionic grafting of polystyrene and poly(styrene-*block*-isoprene) onto microparticulate silics and glass slides.
Polymer **33** (1992), No. 20, 4394-4400
- ⁴⁵ Oosterling, M.; Willems, E.; Schouten, A. J.: End-grafting of (co)polyglutamates and (co)polyaspartates onto Si-OH containing surfaces.
Polymer **36** (1995), No. 23, 4463-4470
- ⁴⁶ Dekking, H. G. G.: Propagation of Vinyl Polymer on Clay Surfaces.
a) I. Preparation, Structure, and Decomposition of Clay Initiators.
J. Appl. Polym. Sci. **9** (1965), 1641-1651
b) II. Polymerisation of Monomers Initiated by Free Radicals Attached to Clay.
J. Appl. Polym. Sci. **11** (1967), 23-36
- ⁴⁷ Mino, G.; Kaizermann, S.: A new method for the preparation of graft copolymers. Polymerization initiated by ceric ion redox systems.
J. Poly. Sci. **31** (1958), 242-243

- ⁴⁸ Arthur jr, J. C.; Baugh, P. J.; Hinojosa, O.: ESR Study of Reactions of Cellulose Initiated by Ceric Ion Method.
J. Appl. Polym. Sci. **10** (1966), 1591-1606
- ⁴⁹ Ogiwara, Y.; Kubota, H.: Effects of Carbonyl and Aldehyde Groups in the Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate on Cellulose with a Ceric Salt.
J. Poly. Sci. A-1, **5** (1967), 2791-2805
- ⁵⁰ Philipps, R. B.; Quere, G. G.; Stannett, V. T.: Modification of Pulp and Paper by Graft Copolymerization.
Tappi **55** (1972), No. 6, 858-867
- ⁵¹ Nollen, K.; Kaden, V.; Hamann, K.: Polymerization of adsorbed layers on powdered solids.
Angew. Makromol. Chem **6** (1969), 1-23
- ⁵² Botaro, V. R.; Gandini, A.: Chemical modification of the surface of cellulosic fibres.
2. Introduction of alkenyl moieties via condensation reactions involving isocyanate functions.
Cellulose **5** (1998), 65-78
- ⁵³ Papirer, E.; Donnet, J. B.; Riess, G. Nguyen, V. T.: Anionic grafting of polyisopren by deactivation on carbon black carrying ester groups. Grafting limiting ratio.
Angew. Makromol. Chem **19** (1975), 65-73
- ⁵⁴ Nakatsuka, T.; Kawasaki, H.; Yamashita, S.; Kohjiya, S.: Graft Polymerization of Styrene on Phosphate-Modified Calcium Carbonate.
J. Colloid Interface Sci. **93** (1983), No. 1, 277-280
- ⁵⁵ Rühe, J.: Polymers grafted from solid surfaces.
Macromol. Symp. **126** (1998), 215-222
- ⁵⁶ Rühe, J.: Ma  geschneiderte Oberflächen.
Nachr. Chem. Tech. Lab. **42** (1994), Nr. 12. 1237-1246
- ⁵⁷ De Gennes, P. G.: Scaling Theory of Polymer Adsorption.
J. Phys. (Paris) **37** (1976), No. 12, 1445-1452

- ⁵⁸ Fleer, G. J.; Cohen Stuart, M. A.; Scheutjens, J. M. H. M.; Cosgrove, T.; Vincent, B.:
Polymers at Interfaces.
London, New York, Tokio, Melbourne, Madras: Chapman & Hall, 1993, p. 376-399
- ⁵⁹ Schomaker, E.; Zwartveen, A.-J.; Challa, G.; Capka, M.: Synthesis of isotactic
poly(methyl methacrylate) covalently bound to microparticulate silica.
Polymer. Com. **29** (1988), 158-160
- ⁶⁰ Laible, R.; Hamann, K.: Polyreaktionen an Pigmentoberflächen, IV. Mitteilung:
Radikalisch initiierte Polyreaktionen an SiO₂-Oberflächen.
Angew. Makromol. Chem. **48** (1975), Nr. 707, 97-133
- ⁶¹ Franck, J.; Rabinowitsch, E.: Some Remarks about Free Radicals and the
Photochemistry of Solution.
Trans. Faraday Soc. **30** (1934), 120-131
- ⁶² Smith, D. A.: The Thermal Decomposition of Azonitrile Polymers.
Makromol. Chem. **103** (1967), Nr. 2468, 301-303
- ⁶³ Prucker, O.; Rühle, J.: Mechanism of Radical Chain Polymerization Initiated by Azo
Compounds Covalently Bound to the Surface of Spherical Particles.
Macromol. **31** (1998), No. 3, 602-613
- ⁶⁴ Andresz, H.; Richter, G. C.; Pfannemüller, B.: Chemische Synthese verzweigter Poly-
saccharide, Kopplung von Oligosacchariden und Amylose an verschiedene Träger durch
Hydrazonbindung.
Makromol. Chem. **179** (1978), 301-312
- ⁶⁵ Krohn, K.: O-Glycosid-Synthesen.
Nachr. Chem. Tech. Lab **35** (1987), Nr. 9, 930-935
- ⁶⁶ Schmidt, R. R.:
a) Neue Methoden zur Glycosid- und Oligosaccharidsynthese - gibt es Alternativen
zur Koenigs-Knorr-Methode?
Angew. Chem. **98** (1986), 213-236

- b) Recent developments in the synthesis of glycoconjugates.

Pure & Appl. Chem. **61** (1989), No. 7, 1257-1270

- ⁶⁷ Pfannemüller, B.; Richter, G. C.; Husemann, E.:

- a) Synthesis of comb-link derivatives of Amylose and Cellulose having (1–6)-linked D-Glucose side-chains.

Carbohydr. Res. **43** (1975), 151-161

- b) Comb-link derivatives of Amylose having (1–6)-linked Malto-oligosaccharide side-chains.

Carbohydr. Res. **47** (1976), 63-68

- ⁶⁸ Pfannemüller, B.; Richter, G. C.; Husemann, E.:

- a) Attachment of (1–6)-linked D-Glucose side-chains to Amylose and Cellulose via 1,2-orthoesters.

Carbohydr. Res. **56** (1977), 139-146

- b) Attachment of (1–6)-linked Malto-oligosaccharide side-chains to Amylose and Cellulose via 1,2-orthoesters.

Carbohydr. Res. **56** (1977), 147-151

- ⁶⁹ Klotz, W.; Schmidt, R. R.: Anomeric O-Alkylation of O-Unprotected Hexoses and Pentoses - Convenient Synthesis of Decyl, Benzyl, and Allyl Glycosides.

Liebigs Ann. Chem. (1993), 683-690

- ⁷⁰ Plusquellec, D.; Roulleau, F.; Brown, E.: Chimie des Sucres sans Groupements Protecteurs: Synthèse de Carbamates, d'Urees et de Thiourees en Position 1 du Lactose.

Tetrahedron Lett. **25** (1984), No. 18, 1901-1904

- ⁷¹ Erickson, J. G.: Reaction of Long Chain Amines. V. Reaction with Sugars.

J. Amer. Chem Soc. **77** (1955), 2839-2843

- ⁷² Beck, R. H.; Klaff, N. J.; Röper, H. W. W.: Process for the production of amino-polyols.

EP 0 536 939 B1 (1996)

- ⁷³ Beck, R. H.: The rise of renewable surfactants.
Speciality Chemicals (1997), 6/7, 153-156
- ⁷⁴ Green, J. W.: The Halogen Oxidation of simple Carbohydrates, excluding the Action of Periodic Acid.
Adv. Carbohydr. Chem. **3** (1948), 129-184
- ⁷⁵ Pfannemüller, B.; Richter, G.; Andreß, H.: Synthese verzweigter Polysaccharide auf Amylosebasis.
Starch/Stärke **25** (1973), Nr. 612, 396-402
- ⁷⁶ Emmerling, W. N.; Pfannemüller, B.:
a) Preparation of oligosaccharide aldonolactones and N-(2-aminoethyl)aldonamides.
Carbohydr. Res. **86** (1980), 321-324
b) Präparative Methoden zur Herstellung von höheren Maltooligomeren und ihre Verknüpfung mit aliphatischen Diaminen.
Starch/Stärke **33** (1981), Nr. 6, 202-208
- ⁷⁷ Emmerling, W. N.; Pfannemüller, B.: Polymere mit amidartig gebundenen Mono- und Oligosaccharid-Seitenketten.
Makromol. Chem. **184** (1983), 1441-1458
- ⁷⁸ Kobayashi, K.; Sumitomo, H.; Ina, Y.: Synthesis and Functions of Polystyrene Derivatives Having Pendant Oligosaccharides.
Polym. J. **17** (1985), No.4, 567-575
- ⁷⁹ Engelhardt, J.; Pannek, J.-B.: Struktur/Eigenschafts- Beziehungen von Cellulose-derivaten, Celluloseether: Übersicht an ausgewählten Beispielen.
Das Papier **48** (1994), Nr. 12, 774-779
- ⁸⁰ Mezger, T.; Cantow, H.-J.: Cellulose Containing Block Copolymers.
Angew. Makromol. Chem. **116** (1983), Nr. 1811, 13-27
- ⁸¹ de Oliveira, W.; Glasser, W. G.: Novel cellulose derivates. II. synthesis and characteristics of mono-functional cellulose propionate segments.
Cellulose **1** (1994), 77-86

- ⁸² Demaret, V.; Glasser, W. G.: Multiphase materials with lignin: 7. Block copolymers from hydroxypropyl lignin and cellulose triacetat.
Polymer **30** (1989), 570-575
- ⁸³ de Oliveira, W.; Glasser, W. G.: Multiphase materials with lignin: 13. Block copolymers with cellulose propionate.
Polymer **35** (1994), No. 9, 1977-1985
- ⁸⁴ Gruber, E.; Granzow, C.: Herstellung von kationischen Zellstoffen durch Pfropf-copolymerisation.
a) Teil 1: Synthese und chemische Eigenschaften.
Das Papier **50** (1996), Nr. 6, 293-299
b) Teil 2: Papiertechnische Eigenschaften.
Das Papier **51** (1997), Nr. 2, 55-58
- ⁸⁵ Battista, O. A.; Armstrong, A. T.; Radchenko, S. S.: Novel Derivates of Cellulose Microcrystals.
Polymer Preprints, Am. Chem. Soc., Div. Polymer Chem. **19** (1978), No. 1; 567-571
- ⁸⁶ Geiger, E.: Beiträge zur Kenntnis von Oxy- und Hydrocellulose (I). Nachweis von Carboxyl- und Carbonylgruppen in Oxycellulose und von Carbonylgruppen in Hydrocellulose.
Helv. Chim. Acta **28** (1945), 283-291
- ⁸⁷ Cryot, J.: Chim. analytique **39** (1957), Nr. 4, 449
- ⁸⁸ Meller, A.: Studies on Modified Cellulose: I. The Alkali Stability of Oxidized, Hydrolyzed, and Methanolized Cellulose.
Tappi **34** (1951), No. 4, 171-179
- ⁸⁹ Clayton, D. W.; Marraccini, L. M.: The Effect of Additives on the Stability of Polysaccharides in Hot Alkali.
Svensk Papperstidn. **69** (1966), 311-321

- ⁹⁰ Bach, B.; Fiehn, G.: Neue Möglichkeiten zur Kohlehydratstabilisierung im alkalischen Holzaufschluß.
Zellstoff Papier **21** (1972), 3-7
- ⁹¹ Prüfung von Cellulose · Bestimmung der Grenzviskositätszahl $[\eta]$ in Eisen III-Weinsäure-Natriumkomplex, EWNN_{mod} (NaCl).
Zellcheming Merkblatt IV/50/69 (29.9.1969)
- ⁹² Stoll, M.: Qualitätsbeurteilung von Chemiezellstoffen.
Das Papier **41** (1987), Nr. 5, 215-219
- ⁹³ Davidson, G. F.: The Acidic Properties of Cotton Cellulose and Derived Oxycelluloses.
Part II: The Absorption of Methylene Blue.
J. Text. Inst. **39** (1948), T65-T86
- ⁹⁴ Philipp, B.; Rehder, W.; Lang, H.: Zur Carboxylbestimmung in Chemiezellstoffen.
Das Papier **19** (1965), Nr. 1, 1-9
- ⁹⁵ Szabolcs, O.: Eine kolorimetrische Methode zur Bestimmung der reduzierenden Carbonylgruppen in der Cellulose.
Das Papier **15** (1961), Nr. 2, 41-44
- ⁹⁶ Carey, F. A.; Sundberg, R. J.: Organische Chemie.
Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokio: VCH, 1995, S. 432 ff.
- ⁹⁷ Sykes, P.: Reaktionsmechanismen der Organischen Chemie.
9. Auflage, Weinheim: VCH, 1988, S. 255-257
- ⁹⁸ Lehmann, J.: Kohlenhydrate.
2. Aufl. Stuttgart, New York: Georg Thieme Verlag, 1996
- ⁹⁹ Agster, A.: Zur Kenntnis des photochemischen Abbaus mattierter und nichtmattierter Zellulosefasern II.
Melliand Textilber. **36** (1955), Nr.1, 1-4

- ¹⁰⁰ Dobbelstein, H.: Chemische und physikalische Mikroanalytik von Cellulose zur Charakterisierung von Fremdgruppen.
Aachen, TH, Dissertation, 1979
- ¹⁰¹ Norstedt, I.; Samuelson, O.: Determination of Carbonyl Groups in Bleached Wood Pulp.
Svensk Papperstidn. **69** (1966), No. 13, 441-446
- ¹⁰² Böseken, J.: The Use of Boric Acid for the Determination of the Configuration of Carbohydrates.
Adv. Carbohydr. Chem. **4** (1949), 189-210
- ¹⁰³ Klüfers, P.: Welche Metalle bilden Komplexe mit Cellulose-Dianionen?
Bad Herrenalb, 4. Berichtskolloquium zum Schwerpunktprogramm der Deutschen Forschungsgemeinschaft: Cellulose und Cellulosederivate- molekulares und supra-molekulares Strukturdesign, Vortrag, März 1999
- ¹⁰⁴ Kunze, U. R.: Grundlagen der quantitativen Analyse.
2.Auflage, Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 1986, S. 101 ff
- ¹⁰⁵ Geiger, E.; Wissler, A.: Beiträge zur Kenntnis von Oxy- und Hydrocellulose III. Die quantitative Bestimmung der Carbonylgruppen in Hydrocellulosen.
Helv. Chim. Acta **28** (1945), 1638-1647
- ¹⁰⁶ Wennerblom, A.: Determination of Carbonyl Groups in Hydrocellulose.
Svensk Papperstidn. **64** (1961), No. 14, 519-523
- ¹⁰⁷ Ott, Th.: Untersuchungen zur heterogenen Kationisierung von Cellulosefasern sowie zur Charakterisierung und Anwendung kationischer Zellstoffe.
Darmstadt, TU, Dissertation, 1997
- ¹⁰⁸ Gattermayer, J.: Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten ausgewählter Störstoffe mit klebendem Potential an Komponenten der Papier-Fasersuspension.
Darmstadt, TU, Diplomarbeit, 1997
- ¹⁰⁹ Geyer, H.-U.: Reaktion von aliphatischen Diaminen mit D-Gluconsäure- δ -lacton.
Chem. Ber. **97** (1964), 2271-2275

- ¹¹⁰ Edsall, J. T.; Blanchard, M. H.: The Activity Ratio of Zwitterions and uncharged Molecules in Ampholyte Solution. The Dissociation Constants of Amino Acid Esters. *Am. Chem.* **55** (1933), 2337-2352
- ¹¹¹ Carey, F. A.; Sundberg, R. J.: *Organische Chemie*. Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokio: VCH, 1995, S. 273 ff.
- ¹¹² Davidson, G. F.; Nevell, T. P.: The oxidation of the aldehyde groups in periodate oxycellulose by chlorous acid. *J. Text. Inst.* **46** (1955), No. 26, T407-T423
- ¹¹³ Demus, H.: Zur Oxidation von Cellulose mit Stickstoffdioxid. *Faserforsch. Textiltech.* **10** (1959), Nr. 7, 319-327
- ¹¹⁴ Heikkilä, H.; Sjöström, E.: Introduction of aldonic acid end-groups into cellulose by various oxidants. *Cell. Chem. Technol.* **9** (1975), 3-11
- ¹¹⁵ Frush, H. L.; Isabell, H. S.: Aldonic Acids: By Electrolytic Oxidation of Aldoses; Calcium D-Gluconate Dihydrate. *Methods Carbohydr. Chem.* **2** (1963), 14-15
- ¹¹⁶ Richter, U.: *Strukturänderung von Cellulose durch Alkalibehandlung: physikalische und chemische Beurteilungsmethoden*. Darmstadt, TH, Dissertation, 1991
- ¹¹⁷ Fink, H.-P.; Walenta, E.; Philipp, B.: Untersuchungen zum zeitlichen Verlauf der Umwandlung von Cellulose zu Natroncellulose mittels Röntgenweitwinkelstreuung. *Das Papier* **53** (1999), Nr. 1, 25-31
- ¹¹⁸ Varma, A. J.; Chavan, V. B.: Cellulosic diamines as reaction-incorporated fillers in epoxy composites. *Cellulose* **1** (1994), 215-219

- ¹¹⁹ Emmerling, W. N.; Pfannemüller, B.: Chemical Synthesis of Branched Polysaccharides. Binding of Mono-, Di- and Oligosaccharides to Various Carries via Amide Linkage.
Makromol. Chem. **179** (1978), 1627-1633
- ¹²⁰ Sakakibara, S.; Inukai, N.: A New Reagent for the p-Nitrophenylation of Carboxylic Acids.
Bull. Chem. Soc. **37** (1964), No. 8, 1231-1232
- ¹²¹ Means, G. E.; Feeney, R. E.: Chemical modification of proteins.
San Francisco, Cambridge, London, Amsterdam: Holden-Day, Inc., 1971, S. 144-148
- ¹²² Hu, H.-Y.; Gold, A. M.: Kinetics of Glycogen Phosphorylase *a* with a Series of Semi-synthetic, Branched Saccharides. A Model for Binding of Polysaccharide Substrates.
Biochemistry **14** (1975), No. 10, 2224-2230
- ¹²³ Isogai, A.; Kitaoka, C.; Onabe, F.: Effets of Carboxyl Groups in Pulp on Retention of Alkylketene Dimer.
J. Pulp Paper Sci. **23** (1997), No. 5, J215-J219
- ¹²⁴ Hoare, D. G.; Koshland, D. E.: A Method for the Quantitative Modifikation and Estimation of Carboxylic Acid Groups in Proteins.
J. Biol. Chem. **242** (1967), No. 10, 2447-2453
- ¹²⁵ Wagberg, L.; Ödberg, L.: Polymer adsorption on cellulosic fibers. Nordic Pulp and Paper Research Journal (1989), No. 2, 135-140
- ¹²⁶ Lindström, T.; Glad-Normark, G.: Selektive Adsorption, Flocculation, and Fractionation of Wood Pulp with Polyethylenoxide.
J. Colloid Interface Sci. **94** (1983), No. 2, 404-411
- ¹²⁷ Foerst, W.: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie.
3. Auflage, 14. Band, München, Berlin: Urban & Schwarzenberg Verlag, 1963
- ¹²⁸ Römpp: Lexikon der Chemie.
Version 1.1, Stuttgart, New York: Georg Thieme Verlag, 1996

- ¹²⁹ Dörfel, J.: Modifizierte Polymeroberflächen durch Aufpfropfen von Polyetherketten: Synthese, Charakterisierung und ihr Einfluß auf die Proteinadsorption. Stuttgart, Universität, Dissertation, 1991
- ¹³⁰ Ishimaru, Y.: Adsorption of Water-Soluble, Nonionic Polymers onto Cellulosic Fibers. J. Appl. Polym. Sci. **29** (1984), 1675-1691
- ¹³¹ Haines, R. M.; Waters, W. A.: Properties and Reactions of Alkyl Free Radicals in Solution, Part VIII. The Reducing Action of Some Water-soluble Radicals. J. Chem. Soc. (1955), 4256-4260
- ¹³² Hizal, G.; Yagci, Y.: Block copolymers by combination of cationic and radical routes: 4. Cationic polymerization of tetrahydrofuran initiated by difunctional azo-oxocarbenium initiator. Polymer **30** (1989), 722-725
- ¹³³ Önen, A.; Atmaca, L.: Bifunctional polytetrahydrofurans: Synthesis and utilization of azo-benzoin functional polytetrahydrofurans. Angew. Makromol. Chem. **258** (1998), Nr. 4530, 45-49
- ¹³⁴ Boven, G.; Oosterling, M.; Challa, G.; Schouten, A. J.: Grafting kinetics of poly(methyl methacrylate) on microparticulate silica. Polymer **31** (1990), No. 18, 2377-2383
- ¹³⁵ Naegli, C.; Stevanowitsch, G.: Abbaustudien an hochmolekularen, ungesättigten Säuren. Der Abbau der Chaulmoograsäure zum Homohydrocarpylamin. Ein modifizierter Curtius'scher Abbau. Helv. Chim. Acta **11** (1928), 609-656
- ¹³⁶ Müller, E.: Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl). 4. Auflage, Band VIII, Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 1952
- a) Carbonsäureester aus Säurechloriden und Alkoholen bzw. Phenolen. S. 543-547
- b) Carbonsäurehydrazide. S. 676-680

- ¹³⁷ Cheikhalard, T.; Tighzert, L.; Pascault, J. P.: Thermal decomposition of some azo initiators.
Angew. Makromol. Chem. **256** (1998), Nr. 4467, 49-59
- ¹³⁸ Prucker, O.; Rühe, J.: Synthesis of Poly(styrene) Monolayers Attached to High Surface Area Silica Gels through Self-Assembled Monolayers of Azo Initiators.
Macromol. **31** (1998), No. 3, 592-601
- ¹³⁹ Schulz, G. V.; Harborth, G.: Über den Mechanismus des explosiven Polymerisationsverlaufes des Methacrylsäuremethylesters.
Makromol. Chem. **1** (1948), 106-139
- ¹⁴⁰ Wittmer, J. P.; Cates, M. E.; Johner, A.; Turner, M. S.: Diffusive growth of a polymer layer by *in situ* polymerization.
Europhys. Lett. **33** (1996), No. 5, 397-402
- ¹⁴¹ Friedlander, B. I.; Dutt, A. S.; Rapson, W. H.: The Infrared Spectra of Oxidized Cellulose. Part III: Sodium Hypochlorite Oxidation.
Tappi **49** (1966), No. 10, 468-472
- ¹⁴² Brandrup, J.; Immergut, E. H.: Polymer Handbook
2. Edition, New York, London, Sydney, Toronto: John Wiley & Sons, 1975
- ¹⁴³ Emmerling, W. N.; Pfannemüller, B.: Membrantrennschichten aus monomolekularen Filmen von synthetischen Glycolipiden.
Colloid & Polymer Sci. **261** (1983), 677-687